

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-221886

(43)Date of publication of application : 09.08.2002

(51)Int.Cl.

G03G 21/10

G03G 5/07

G03G 5/147

G03G 9/08

(21)Application number : 2001-019640

(71)Applicant : KONICA CORP

(22)Date of filing : 29.01.2001

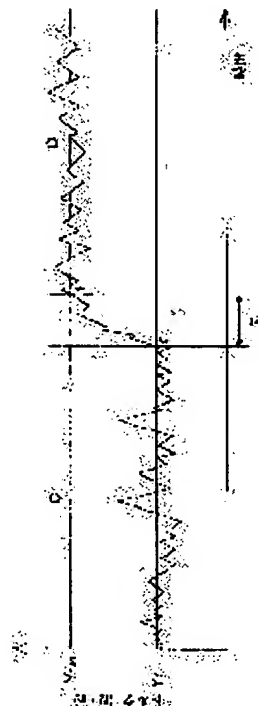
(72)Inventor : ITAMI AKIHIKO
SAKIMURA TOMOKO
SATO KAZUHIKO

(54) IMAGE FORMING METHOD AND IMAGE FORMING DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an image forming method which is capable of maintaining cleaning performance for a long period of time and forming good electrophotographic images when an organic photoreceptor having a siloxane- base resin layer as a surface layer and polymer toners are used and an image forming device.

SOLUTION: This image forming method is characterized in that the the organic photoreceptor has the surface layer containing the resin formed by bonding of the silixane condensate and the organic polymer to each other and that the following equation 1 and equation 2 are satisfied when the average value of the dynamic torque value generated between the organic photoreceptor and a cleaning blade is defined as Y_0 of the case a toner image is not formed on the organic photoreceptor and the average value of the dynamic torque value of the case the toner image is formed on the organic photoreceptor at 100% blackening rate as Y_{100} : The formula 1 $0.2 \geq Y_{100} - Y_0 \geq 0.01$ The formula 2 $2.95 \geq Y_{100} / Y_0 \geq 1.15$ (the unit of Y_{100} , Y_0 : N.m).



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-221886

(P 2 0 0 2 - 2 2 1 8 8 6 A)

(43) 公開日 平成14年 8 月 9 日 (2002. 8. 9)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコード (参考)
G03G 21/10		G03G 5/07	103 2H005
5/07	103	5/147	502 2H034
5/147	502	9/08	2H068
9/08		21/00	318

審査請求 未請求 請求項の数16 O L (全40頁)

(21) 出願番号 特願2001-19640 (P 2001-19640)

(22) 出願日 平成13年 1 月 29 日 (2001. 1. 29)

(71) 出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿 1 丁目 26 番 2 号

(72) 発明者 伊丹 明彦

東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式会社内

(72) 発明者 ▲崎▼村 友子

東京都日野市さくら町 1 番地コニカ株式会社内

(72) 発明者 佐藤 和彦

東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 画像形成方法、及び画像形成装置

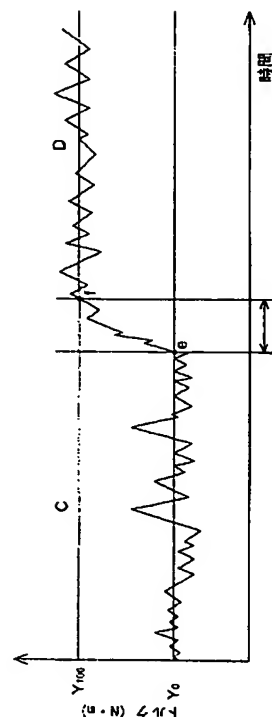
(57) 【要約】

【課題】 本発明の目的は表面層としてシロキサン系樹脂層を有する有機感光体と重合トナーを用いた場合に、長期に亘ってクリーニング性能を保持し、良好な電子写真画像を形成できる画像形成方法、画像形成装置を提供することである。

【解決手段】 有機感光体がシロキサン縮合体と有機重合体が相互に結合した樹脂を含有する表面層を有し、且つ前記有機感光体上にトナー像を形成しない場合に、該有機感光体とクリーニングブレード間に発生する動トルク値の平均値を Y_0 、100%黒化率で有機感光体上にトナー像を形成した場合の動トルク値の平均値を Y_{100} としたとき下記式1、及び式2を満足するように構成されていることを特徴とする画像形成方法。 式1

$$0.2 \geq Y_{100} - Y_0 \geq 0.01$$

式2 $2.95 \geq Y_{100} / Y_0 \geq 1.15$ (Y_{100} 、 Y_0 の単位: N・m)



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 有機感光体上に形成された静電潜像をトナーを含有する現像剤により現像し、該現像により顕像化されたトナー像を有機感光体から転写材に転写した後、有機感光体上に残留したトナーをクリーニングブレードを有するクリーニング装置により除去する画像形成方法において、該有機感光体がシロキサン縮合体と有機重合体が相互に結合した樹脂を含有する表面層を有し、且つ前記有機感光体上にトナー像を形成しない場合に、該有機感光体とクリーニングブレード間に発生する動トルク値の平均値を Y_0 、100%黒化率で有機感光体上にトナー像を形成した場合の動トルク値の平均値を Y_{100} としたとき下記式 1、及び式 2 を満足するように構成されていることを特徴とする画像形成方法。

式 1

$$0.2 \geq Y_{100} - Y_0 \geq 0.01$$

式 2

$$2.95 \geq Y_{100} / Y_0 \geq 1.15$$

(Y_{100} 、 Y_0 の単位: $N \cdot m$)

【請求項 2】 有機感光体上に形成された静電潜像をトナーを含有する現像剤により現像し、該現像により顕像化されたトナー像を有機感光体から転写材に転写した後、有機感光体上に残留したトナーをクリーニングブレードを有するクリーニング装置により除去する画像形成方法において、該有機感光体がシロキサン縮合体と有機重合体が相互に結合した樹脂を含有する表面層を有し、且つ前記有機感光体上にトナー像を形成しない場合に、該有機感光体とクリーニングブレード間に発生する動トルク値の平均値を Y_0 、100%黒化率で有機感光体上にトナー像を形成した場合の動トルク値の平均値を Y_{100} としたとき、動トルク値を Y_0 から Y_{100} に変化させるのに要する最短時間 (τ) が 0.010~0.500 秒に構成されていることを特徴とする画像形成方法。

【請求項 3】 有機感光体上に形成された静電潜像をトナーを含有する現像剤により現像し、該現像により顕像化されたトナー像を有機感光体から転写材に転写した後、有機感光体上に残留したトナーをクリーニングブレードを有するクリーニング装置により除去する画像形成方法において、該有機感光体がシロキサン縮合体と有機重合体が相互に結合した樹脂を含有する表面層を有し、且つ前記有機感光体上にトナー像を形成しない場合に、該有機感光体とクリーニングブレード間に発生する動トルク値の平均値を Y_0 、100%黒化率で有機感光体上にトナー像を形成した場合の動トルク値の平均値を Y_{100} としたとき前記式 1、及び式 2 を満足し、且つ動トルク値を Y_0 から Y_{100} に変化させるのに要する最短時間 (τ) が 0.010~0.500 秒に構成されていることを特徴とする画像形成方法。

【請求項 4】 前記樹脂がシロキサン縮合体を有する有機重合体を反応させて、形成されたことを特徴とする請

求項 1~3 のいずれか 1 項に記載の画像形成方法。

【請求項 5】 前記樹脂が表面層全体に架橋構造を形成していることを特徴とする請求項 1~4 のいずれか 1 項に記載の画像形成方法。

【請求項 6】 前記シロキサン縮合体中に電荷輸送性基を部分構造として有することを特徴とする請求項 1~5 のいずれか 1 項に記載の画像形成方法。

【請求項 7】 前記有機重合体が、ポリカーボネート系重合体であることを特徴とする請求項 1~6 のいずれか 1 項に記載の画像形成方法。

【請求項 8】 前記有機重合体が、ポリアリレート系重合体であることを特徴とする請求項 1~6 のいずれか 1 項に記載の画像形成方法。

【請求項 9】 前記有機重合体が、ポリエステル系重合体であることを特徴とする請求項 1~6 のいずれか 1 項に記載の画像形成方法。

【請求項 10】 前記シロキサン縮合体が有機重合体の主鎖末端に形成されていることを特徴とする請求項 1~9 のいずれか 1 項に記載の画像形成方法。

【請求項 11】 前記現像剤のトナーとして、トナー粒子の形状係数の変動係数が 16%以下であり、且つ該トナー粒子の個数粒度分布における個数変動係数が 27%以下であるトナーを用いることを特徴とする請求項 1~10 のいずれか 1 項に記載の画像形成方法。

【請求項 12】 前記現像剤のトナーとして、形状係数が 1.2~1.6 の範囲にあるトナー粒子を 65 個数%以上含有するトナーを用いることを特徴とする請求項 1~11 のいずれか 1 項に記載の画像形成方法。

【請求項 13】 前記現像剤のトナーとして、角がないトナー粒子を 50 個数%以上含有するトナーを用いることを特徴とする請求項 1~12 のいずれか 1 項に記載の画像形成方法。

【請求項 14】 前記現像剤のトナーとして、トナー粒子の個数平均粒径が 3~8 μm であるトナーを用いることを特徴とする請求項 1~13 のいずれか 1 項に記載の画像形成方法。

【請求項 15】 前記現像剤のトナーとして、トナー粒子の粒径を D (μm) とするとき、自然対数 $\ln D$ を横軸にとり、この横軸を 0.23 間隔で複数の階級に分けた個数基準の粒度分布を示すヒストグラムにおいて、最頻階級に含まれるトナー粒子の相対度数 (m_1) と、前記最頻階級の次に頻度の高い階級に含まれるトナー粒子の相対度数 (m_2) との和 (M) が 70%以上であるトナーを用いることを特徴とする請求項 1~14 のいずれか 1 項に記載の画像形成方法。

【請求項 16】 請求項 1~15 のいずれか 1 項に記載の画像形成方法を用いることを特徴とする画像形成装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真方式の複写機やプリンター等に用いられる画像形成方法、画像形成装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、電子写真方式の画像形成装置に用いられる像担持体としては有機光導電性物質を含有する有機感光体（以下単に感光体とも云う）が最も広く用いられている。有機感光体は可視光から赤外光まで各種露光光源に対応した材料が開発し易いこと、環境汚染のない材料を選択できること、製造コストが安いこと等が他の感光体に対して有利な点であるが、唯一の欠点は機械的強度が弱く、多数枚の複写やプリント時に感光体表面の劣化や傷の発生がある事である。

【0003】しかしながら、前記有機感光体は該感光体上に形成された静電潜像を顕像化したトナーとの接触エネルギーが大きく、該トナー像を転写工程で転写材に転写した後に、該感光体上に残留する残留トナーのクリーニングに種々の問題を発生しがちである。

【0004】一方、電子写真方式の画像形成方法は近年のデジタル技術の進展により、デジタル方式の画像形成が主流と成ってきている。デジタル方式の画像形成方法は400dpi（2.54cm当たりのドット数）等の1画素の小さなドット画像を顕像化することを基本としており、これらの小さなドット画像を忠実に再現する高画質技術が要求されている。

【0005】一方、クリーニングに伴う有機感光体表面の劣化に関しては、感光体表面の機械的強度を高くする技術が種々提案されている。有機感光体の表面摩耗を改良する技術として、特開平10-275245号で表面層にシロキサン樹脂層を有する感光体が提案されている。該シロキサン樹脂層を有する感光体は従来の有機感光体と異なり、クリーニングによる表面摩耗が小さいため、クリーニングブレード（以後、単にブレードとも云う）との摩擦力が大きくなり、従来のクリーニングブレードによるクリーニングではブレードめくれや、ブレードの振動のふれからくるトナーすり抜けといったクリーニング不良を発生しやすい。

【0006】又、高画質化技術の他の1つがトナーの製造技術に関する技術である。これまで電子写真画像の形成にはバインダー樹脂と顔料を混合、混練後に粉碎して得られるトナー粉体を分級工程で分級した、いわゆる粉碎トナーが主として用いられてきたが、このような製造工程を経て得られるトナーはトナー粒子の粒度分布を均一化するのに限界があり、トナー粒子の粒度分布、及び形状の均一化が不十分である。このような粉碎トナーを用いた電子写真画像では十分な高画質化を達成させることは困難である。

【0007】近年、トナー粒子の粒度分布、及び形状の均一化を達成する手段として、重合トナーを用いた電子写真用現像剤、或いは画像形成方法が提案されている。

該重合トナーは原料モノマーを水系で均一に分散した後、重合させトナーを製造することから、トナーの粒度分布、及び形状が均一なトナーが得られる。

【0008】ここで、前記重合トナーを有機感光体を用いた画像形成装置に採用するとき新たな技術課題が発生している。即ち、該重合トナーは前記のように、トナー形状がモノマーの重合過程等で形成されるため、ほぼ球形の形状で作製される。既によく知られているように前記有機感光体上の球形形状の残留トナーはクリーニング不良を発生しやすい。特に有機感光体は表面が摩耗しやすく、摩耗で発生した表面の凹凸にトナーが付着すると、画像に生じない程度の微細なトナーのすり抜けが長期に亘り発生し、これらすり抜けたトナーが帯電部材（帯電ワイヤや帯電ローラ）を汚染し、その結果ハーフトーン画像等に画像ムラを発生させる。

【0009】以上のような、有機感光体、或いは重合トナーを用いた画像形成方法で発生するブレードめくれやトナーすり抜けといったクリーニング不良を改良するために、これまで種々の提案がなされている。中でも重合トナーの形状を球形から楕円形状にする提案、重合トナーの表面形状を凹凸形状にする提案等がこれまで行われてきたが、これらの提案でも尚十分な解決手段となっていない。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は上記問題を解決し、表面層としてシロキサン系樹脂層を有する有機感光体と重合トナーを用いた場合に、長期に亘ってクリーニング性能を保持し、画像不良がなく、良好な電子写真画像を形成できる画像形成方法、画像形成装置を提供することである。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、前記問題を解決するために検討を重ねた結果、特定の表面層を有する有機感光体とクリーニングブレードの間に発生するトルクの変動を適正な範囲に調整することにより、良好なクリーニング性の確保とクリーニングブレードの安定した振動を維持させることが可能となり、上記課題を解決することが可能となった。即ち、本発明の目的は下記の構成のいずれかをとることにより達成されることを見出した。

【0012】1. 有機感光体上に形成された静電潜像をトナーを含有する現像剤により現像し、該現像により顕像化されたトナー像を有機感光体から転写材に転写した後、有機感光体上に残留したトナーをクリーニングブレードを有するクリーニング装置により除去する画像形成方法において、該有機感光体がシロキサン縮合体と有機重合体が相互に結合した樹脂を含有する表面層を有し、且つ前記有機感光体上にトナー像を形成しない場合に、該有機感光体とクリーニングブレード間に発生する動トルク値の平均値を Y_0 、100%黒化率で有機感光体上

にトナー像を形成した場合の動トルク値の平均値を $Y_{1.0}$ としたとき下記式1、及び式2を満足するように構成されていることを特徴とする画像形成方法。

【0013】式1

$$0.2 \geq Y_{1.0} - Y_0 \geq 0.01$$

式2

$$2.95 \geq Y_{1.0} / Y_0 \geq 1.15$$

($Y_{1.0}$ 、 Y_0 の単位： $N \cdot m$)

2. 有機感光体上に形成された静電潜像をトナーを含有する現像剤により現像し、該現像により顕像化されたトナー像を有機感光体から転写材に転写した後、有機感光体上に残留したトナーをクリーニングブレードを有するクリーニング装置により除去する画像形成方法において、該有機感光体がシロキサン縮合体と有機重合体が相互に結合した樹脂を含有する表面層を有し、且つ前記有機感光体上にトナー像を形成しない場合に、該有機感光体とクリーニングブレード間に発生する動トルク値の平均値を Y_0 、100%黒化率で有機感光体上にトナー像を形成した場合の動トルク値の平均値を $Y_{1.0}$ としたとき、動トルク値を Y_0 から $Y_{1.0}$ に変化させるのに要する最短時間(τ)が0.010~0.500秒に構成されていることを特徴とする画像形成方法。

【0014】3. 有機感光体上に形成された静電潜像をトナーを含有する現像剤により現像し、該現像により顕像化されたトナー像を有機感光体から転写材に転写した後、有機感光体上に残留したトナーをクリーニングブレードを有するクリーニング装置により除去する画像形成方法において、該有機感光体がシロキサン縮合体と有機重合体が相互に結合した樹脂を含有する表面層を有し、且つ前記有機感光体上にトナー像を形成しない場合に、該有機感光体とクリーニングブレード間に発生する動トルク値の平均値を Y_0 、100%黒化率で有機感光体上にトナー像を形成した場合の動トルク値の平均値を $Y_{1.0}$ としたとき前記式1、及び式2を満足し、且つ動トルク値を Y_0 から $Y_{1.0}$ に変化させるのに要する最短時間(τ)が0.010~0.500秒に構成されていることを特徴とする画像形成方法。

【0015】4. 前記樹脂がシロキサン縮合体を有する有機重合体を反応させて、形成されたことを特徴とする前記1~3のいずれか1項に記載の画像形成方法。

【0016】5. 前記樹脂が表面層全体に架橋構造を形成していることを特徴とする前記1~4のいずれか1項に記載の画像形成方法。

【0017】6. 前記シロキサン縮合体中に電荷輸送性基を部分構造として有することを特徴とする前記1~5のいずれか1項に記載の画像形成方法。

【0018】7. 前記有機重合体が、ポリカーボネート系重合体であることを特徴とする前記1~6のいずれか1項に記載の画像形成方法。

【0019】8. 前記有機重合体が、ポリアリレート系

重合体であることを特徴とする前記1~6のいずれか1項に記載の画像形成方法。

【0020】9. 前記有機重合体が、ポリエステル系重合体であることを特徴とする前記1~6のいずれか1項に記載の画像形成方法。

【0021】10. 前記シロキサン縮合体が有機重合体の主鎖末端に形成されていることを特徴とする前記1~9のいずれか1項に記載の画像形成方法。

【0022】11. 前記現像剤のトナーとして、トナー粒子の形状係数の変動係数が16%以下であり、且つ該トナー粒子の個数粒度分布における個数変動係数が27%以下であるトナーを用いることを特徴とする前記1~10のいずれか1項に記載の画像形成方法。

【0023】12. 前記現像剤のトナーとして、形状係数が1.2~1.6の範囲にあるトナー粒子を65個数%以上含有するトナーを用いることを特徴とする前記1~11のいずれか1項に記載の画像形成方法。

【0024】13. 前記現像剤のトナーとして、角がないトナー粒子を50個数%以上含有するトナーを用いることを特徴とする前記1~12のいずれか1項に記載の画像形成方法。

【0025】14. 前記現像剤のトナーとして、トナー粒子の個数平均粒径が3~8 μm であるトナーを用いることを特徴とする前記1~13のいずれか1項に記載の画像形成方法。

【0026】15. 前記現像剤のトナーとして、トナー粒子の粒径を $D(\mu m)$ とすると、自然対数 $\ln D$ を横軸にとり、この横軸を0.23間隔で複数の階級に分けた個数基準の粒度分布を示すヒストグラムにおいて、最頻階級に含まれるトナー粒子の相対度数(m_1)と、前記最頻階級の次に頻度の高い階級に含まれるトナー粒子の相対度数(m_2)との和(M)が70%以上であるトナーを用いることを特徴とする前記1~14のいずれか1項に記載の画像形成方法。

【0027】16. 前記1~15のいずれか1項に記載の画像形成方法を用いることを特徴とする画像形成装置。

【0028】本発明を更に詳しく説明する。図1は本発明の画像形成方法を用いた画像形成装置の全体の構成を示す概要構成図である。

【0029】図1に示す画像形成装置は、デジタル方式による画像形成装置であって、画像読取り部A、画像処理部B(図示省略)、画像形成部C、転写紙搬送手段としての転写紙搬送部Dから構成されている。

【0030】画像読取り部Aの上部には原稿を自動搬送する自動原稿送り手段が設けられていて、原稿載置台111上に載置された原稿は原稿搬送ローラ112によって1枚宛分離搬送され読み取り位置113aにて画像の読み取りが行われる。原稿読み取りが終了した原稿は原稿搬送ローラ112によって原稿排紙皿114上に排出

される。

【0031】一方、プラテンガラス113上に置かれた場合の原稿の画像は走査光学系を構成する照明ランプ及び第1ミラーから成る第1ミラーユニット115の速度 v による読み取り動作と、V字状に位置した第2ミラー及び第3ミラーから成る第2ミラーユニット116の同方向への速度 $v/2$ による移動によって読み取られる。

【0032】読み取られた画像は、投影レンズ117を通してラインセンサである撮像素子CCDの受光面に結像される。撮像素子CCD上に結像されたライン状の光学像は順次電気信号（輝度信号）に光電変換されたのちA/D変換を行い、画像処理部Bにおいて濃度変換、フィルタ処理などの処理が施された後、画像データは一旦メモリに記憶される。

【0033】画像形成部Cでは、画像形成ユニットとして、像担持体であるドラム状の感光体（以下、感光体ドラムとも云う）121と、その外周に、帯電手段である帯電器122、現像手段である現像装置（以下、現像器とも云う）123、転写手段である転写器124、分離手段である分離器125、クリーニング装置126及びPCL（プレチャージランプ）127が各々動作順に配置されている。感光体121は、光導電性化合物をドラム基体上に塗布形成したもので、例えば有機感光体（OPC）が好ましく使用され、図示の時計方向に駆動回転される。

【0034】回転する感光体121へは帯電器122による一様帯電がなされた後、露光光学系130により画像処理部Bのメモリから呼び出された画像信号に基づいた像露光が行われる。書き込み手段である露光光学系130は図示しないレーザーダイオードを発光光源とし、回転するポリゴンミラー131、 $f\theta$ レンズ（符号なし）、シリンダリカルレンズ（符号なし）を経て反射ミラー132により光路が曲げられ主走査がなされるもので、感光体121に対してA ϕ の位置において像露光が行われ、感光体121の回転（副走査）によって潜像が形成される。本実施の形態の一例では文字部に対して露光を行い潜像を形成する。

【0035】感光体121上の潜像は現像装置123によって反転現像が行われ、感光体121の表面に可視像のトナー像が形成される。転写紙搬送部Dでは、画像形成ユニットの下方に異なるサイズの転写紙Pが収納された転写紙収納手段としての給紙ユニット141（A）、141（B）、141（C）が設けられ、また側方には手差し給紙を行う手差し給紙ユニット142が設けられていて、それらの何れかから選択された転写紙Pは案内ローラ143によって搬送路140に沿って給紙され、給紙される転写紙の傾きと偏りの修正を行うレジストローラ対144によって転写紙Pは一時停止を行ったのち再給紙が行われ、搬送路140、転写前ローラ143a及び転写進入ガイド板146に案内され、感光体121

上のトナー画像が転写位置B ϕ において転写器124によって転写紙Pに転写され、次いで分離器125によって除電されて転写紙Pは感光体121面より分離し、搬送装置145により定着器150に搬送される。

【0036】定着器150は定着ローラ151と加圧ローラ152とを有しており、転写紙Pを定着ローラ151と加圧ローラ152との間を通過させることにより、加熱、加圧によってトナーを融着させる。トナー画像の定着を終えた転写紙Pは排紙トレイ164上に排出される。

【0037】図2は本発明のクリーニングブレードを有するクリーニング装置の構成図である。

【0038】本発明においてクリーニングブレード126Aの感光体への当接荷重P、当接角 θ の好ましい値としては、 $P=5\sim40\text{ N/m}$ 、 $\theta=5\sim35^\circ$ である。

【0039】又、前記クリーニングブレード自由長Lは図2に示すように支持部材191の端部から変形前のブレードの先端点の長さを表す。該自由長の好ましい値としては $L=6\sim15\text{ mm}$ である。前記クリーニングブレードの厚さは $0.5\sim10\text{ mm}$ が好ましい。

【0040】当接荷重Pはクリーニングブレード126Aを感光体ドラム121に当接させたときの圧接力P'の法線方向ベクトル値である。

【0041】又当接角 θ は感光体の当接点Aにおける接線Xと変形前のブレード（図面では点線で示した）とのなす角を表す。172は支持部材を固定するための固定ねじ、193は荷重バネを示す。

【0042】本発明は有機感光体とクリーニングブレード間に発生する動トルク値の変動に関する関係が前記式1、式2を満足するように構成されていることを特徴とする。

【0043】式1、式2において、 Y_0 、 Y_{100} はそれぞれ本発明の有機感光体上にトナー像を形成しない場合のクリーニングブレードの動トルク値の平均値と100%黒化率でトナー像を形成した場合の動トルク値の平均値である。

【0044】本発明の有機感光体上にトナー像を形成しない場合のクリーニングブレードの動トルク値とは感光体全面に白地画像を形成する場合の動トルク値を示し、デジタル反転現像の場合は像露光を行わない画像領域、アナログ複写機等に用いられるノーマル現像では白地画像を形成する時の動トルク値を示す。

【0045】トナー像を形成しない場合のクリーニングブレードの動トルク値の平均値 Y_0 は上記感光体上に白地画像形成時の動トルク値を1データ/10msec毎に10秒間サンプリングし、その総データの単純平均で表す。

【0046】本発明の有機感光体上に100%黒化率のトナー像を形成した場合のクリーニングブレードの動トルク値とは感光体全面に黒化度100%、即ち黒べた画

像をトナー付着量 $0.55 \sim 0.75 \text{ mg/cm}^2$ で画像だしする場合の動トルク値をいう。

【0047】100%黒化率のトナー像を形成した場合のクリーニングブレードの動トルク値の平均値 Y_{100} は上記感光体上に黒べた画像形成時の動トルク値を1データ/10msec毎に10秒間サンプリングし、その総データの単純平均で表す。

【0048】クリーニングブレードに働く動トルク値の測定方法は後述する動トルク測定器を用いて測定した。

【0049】本発明のクリーニング装置は前記動トルク値を Y_0 から Y_{100} に変化させるのに要する最短時間

(τ)が $0.010 \sim 0.500$ 秒に構成されていることを特徴とする。

【0050】動トルク値を Y_0 から Y_{100} に変化させるのに要する最短時間(τ)とは白地画像から黒べた画像を連続して画だしをし、白地画像から黒地画像に移行する境界領域において出現する動トルク値が Y_0 から Y_{100} のレベルに到達する最短時間を云う。この最短時間の測定は、上記白地画像、及び黒べた画像の画像形成条件を安定化させる為に、それぞれの画像を1分以上形成する条件で行う。

【0051】図3はクリーニングブレードが本発明の有機感光体との摩擦により発生する動トルクの測定グラフである。

【0052】図3のC領域は白地画像部の動トルク波形を示し、D領域は黒べた画像部の動トルク波形を示す。 Y_0 から Y_{100} に変化させるのに要する最短時間(τ)は図3ではe～f、即ち $Y_0 \sim Y_{100}$ のレベルに移行する最短時間を示す。

【0053】本発明の動トルク値の測定方法

本発明の動トルク値の計測は感光体ドラムを駆動させるモータと感光体ドラムの駆動軸との間にトルク測定器

(株)小野測器MD204R)を設置して行った。図16は該トルク測定器の概念図である。このトルク測定器は感光体ドラムの駆動軸とその駆動モーター、帯電器122、露光光学系130、現像器123、トナー補給ユニット123H、及びクリーニング装置126から構成されている。トルク測定はクリーニング装置にクリーニングブレードを設定し、各設定条件毎に動トルク値の測定を行った。クリーニングブレードの動トルク値は前記トルク測定器で検出され、該測定器の信号を演算表示器(株)小野測器TS3600A)に取り込みパーソナルコンピュータでデータ処理し、前記 Y_0 、 Y_{100} 、及び τ を算出した。上記動トルク値の計測は例えば、感光体ドラム $\phi 80 \text{ mm}$ 、 280 mm/sec の周速条件で測定する。動トルク値のサンプリングは1データ/10msec。又、トルク測定器のスタート時も、感光体とクリーニングブレードにフッ素樹脂粉末のセッティングパウダーを散布し、感光体を1分間回転させた。

【0054】本発明の画像形成方法は本発明の有機感光

体上にトナー像を形成しない場合のクリーニングブレードの動トルク値の平均値を Y_0 、100%黒化率でトナー像を形成した場合のクリーニングブレードの動トルク値の平均値を Y_{100} としたとき下記式1、及び式2を満足するように構成されている。

【0055】式1

$$0.2 \geq Y_{100} - Y_0 \geq 0.01$$

式2

$$2.95 \geq Y_{100} / Y_0 \geq 1.15$$

(Y_{100} 、 Y_0 の単位： $\text{N} \cdot \text{m}$)

Y_{100} と Y_0 の関係が上記範囲を外れるとトナーのすり抜けが発生しやすく、白筋状の画像不良や中間調画像に画像ムラが発生しやすい。

【0056】 Y_{100} と Y_0 の上記範囲は好ましくは $0.18 \geq Y_{100} - Y_0 \geq 0.02$ 、 $2.85 \geq Y_{100} / Y_0 \geq 1.2$ 、特に好ましくは $0.12 \geq Y_{100} - Y_0 \geq 0.05$ 、 $2.3 \geq Y_{100} / Y_0 \geq 1.3$ である。

【0057】本発明の画像形成方法は上記クリーニングブレードの動トルク値を Y_0 から Y_{100} に変化させるのに要する最短時間(τ)が $0.010 \sim 0.500$ 秒である。 τ が 0.010 未満だとブレードにバウンドが発生し、瞬間的なトナーのすり抜けが発生しやすく、ブレードに平行なライン状の画像不良が発生しやすい。一方、 τ が 0.500 秒より大きい場合は画像濃度の変化に対して、ブレードの感光体に対する擦過力が十分追従することができなく、トナーのすり抜けが発生しやすくなり、これが原因となって感光体上にフィルミングが発生しやすい。更に、 τ の好ましい範囲は $0.015 \sim 0.400$ 秒、特に好ましい範囲は $0.05 \sim 0.300$ 秒である。

【0058】本発明に用いられるクリーニングブレードは弾性体ゴムブレードが好ましく、その物性はゴム硬度と反発弾性を同時にコントロールすることにより、本発明のトルク変動を小さく制御でき、より有効にブレードの反転を抑制できる。 $25 \pm 5^\circ \text{C}$ に於けるブレードのJISA硬度が65よりも小さくなるとブレードの反転が起こり易くなり、80より大きくなるとクリーニング性能が低下する。また、反発弾性が80を超えるとブレードの反転が起こり易くなり、20以下だとクリーニング性能が低下する。より好ましい反発弾性は20以上80以下である。ヤング率は、 $294 \sim 588 \text{ N/cm}^2$ の範囲のものが好ましい。(JISA硬度及び反発弾性ともJISK6301の加硫ゴム物理試験方法に基づき測定する。反発弾性の数値は%を示す。)前記クリーニングブレードに用いられる弾性体ゴムブレードの材質としてはウレタンゴム、シリコンゴム、フッソゴム、クロロブレンゴム、ブタジエンゴム等が知られているが、これらの内、ウレタンゴムは他のゴムに比して摩擦特性が優れている点で特に好ましい。例えば、特開昭59-30574号に記載のポリカプロラクトンエステルとポリイ

ソシアネートとを反応硬化せしめて得られるウレタンゴム等が好ましい。

【0059】本発明において、このクリーニングブレードの支持部材への固定方法は、感光体当接面側で支持部材に実質的に保持されていることが好ましい。このような保持方法を採用することにより、クリーニングブレードのトルク変動を安定化させることができる。図4はクリーニングブレードの支持部材への固定方法を示した図である。図4において、(b)より(a)の当接方法が好ましい。

【0060】感光体表面へのクリーニングブレードの適正圧接条件は、諸特性の微妙なバランスにより決められており、かなり狭いものである。クリーニングブレードの厚み等の特性によっても変わり、設定には精度を要する。しかし、クリーニングブレードは作製時にどうしてもその厚みに多少のバラツキができるため、適正な条件で常に設定されるとはいえず、例えば当初は適正に設定されても、適正領域が狭いため使用の過程で適正領域からはずれてしまうこともある。特に高分子量のバインダー樹脂を用いた有機感光層と組み合わせた場合、適正領域からはずれると、フィルミング、局所的なトナー付着による白点若しくは黒点状の画像欠陥が生じやすくなる。

【0061】従って、クリーニングブレードの特性のバラツキ等をキャンセルするための方策もとる必要があり、クリーニングブレードの厚みのバラツキが例えあっても、感光体面への圧接力等に影響がでない、上記設定方法が有効なのである。

【0062】本発明において、クリーニングブレードの自由端は、感光体の回転方向と反対方向（カウンター方向）にして圧接することが好ましい。

【0063】クリーニングブレードは、必要に応じ、クリーニングブレードのエッジ部にフッ素系潤滑剤をスプレー塗布するか、もしくは、その上にさらに、幅方向全域にわたった先端部に、下記フッ素系ポリマーおよびフッ素系樹脂粉体をフッ素系溶剤に分散させた分散体を塗布することが好ましい。

【0064】次に、本発明の有機感光体について記載する。本発明の有機感光体の表面層はシロキサン縮合体と有機重合体が相互に結合した樹脂を含有する表面層を有している。このような樹脂は金属アルコキシド基を有する有機重合体と下記一般式(1)の有機ケイ素化合物、該有機ケイ素化合物の加水分解生成物、或いはシロキサン縮合体との反応により、末端にシロキサン縮合体を有する有機重合体を形成することができ、これらのシロキサン縮合体を有する有機重合体が相互に反応することにより、シロキサン縮合体ブロックと有機重合体ブロックが混在し、表面層全体が架橋構造で結合した耐摩耗特性等に強い樹脂を形成する。

【0065】ここで表面層とは単に保護層としての機能を果たすだけのものではなく、保護層の機能と電荷輸送

機能等を有していてもよい。

【0066】ここで、本発明の反応とは縮合反応、重縮合反応、架橋反応等の化学反応を意味し、その結果共有結合、イオン結合、水素結合等の化学結合を形成する反応を意味する。又、シロキサン縮合体とはシロキサン結合(Si-O-Si結合)が三次元的に繰り返されてなる樹脂構造を言う。

【0067】一般式(1) $R_n Si(Z)_n$

(式中、Rは式中のケイ素に炭素が直接結合した形の有機基を表し、Zは水酸基又は加水分解性基を表す。nは0~3の整数)

上記一般式(1)中のZは加水分解性基であり、メトキシ基、エトキシ基、メチルエチルケトオキシム基、ジエチルアミノ基、アセトキシ基、プロペノキシ基、プロボキシ基、ブトキシ基、メトキシエトキシ基、ハロゲン原子等が挙げられる。Rに示されるケイ素に炭素が直接結合した形の有機基としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル等のアルキル基、フェニル、トリル、ナフチル、ビフェニル等のアリール基、 γ -グリシドキシプロピル、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル等の含エポキシ基、 γ -アクリロキシプロピル、 γ -メタアクリロキシプロピルの含(メタ)アクリロイル基、 γ -ヒドロキシプロピル、2,3-ジヒドロキシプロピルオキシプロピル等の含水酸基、ビニル、プロペニル等の含ビニル基、 γ -メルカプトプロピル等の含メルカプト基、 γ -アミノプロピル、N- β (アミノエチル)- γ -アミノプロピル等の含アミノ基、 γ -クロロプロピル、1,1,1-トリフロロプロピル、ノナフルオロヘキシル、パーフルオロオクチルエチル等の含ハロゲン基、その他ニトロ、シアノ置換アルキル基等を挙げることができる。R_nのnが2又は3の時はこれら同一ケイ素原子に結合する複数の有機基は互いに同一でも良く、異なっても良い。

【0068】又、本発明のシロキサン縮合体成分を製造するに際し、前記一般式(1)で示される有機ケイ素化合物を2種以上用いる場合はそれぞれの有機ケイ素化合物のRは同一でも良く、異なってもよい。

【0069】前記一般式(1)で示される有機ケイ素化合物の具体例としては以下のような化合物が挙げられる。

【0070】即ち、nが0の化合物例としては、テトラクロロシラン、ジエトキシジクロロシラン、テトラメトキシシラン、フェノキシトリクロロシラン、テトラアセトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラアリロキシシラン、テトラプロボキシシラン、テトライソプロボキシシラン、テトラキス(2-メトキシエトキシ)シラン、テトラブトキシシラン、テトラフェノキシシラン、テトラキス(2-エチルブトキシ)シラン、テトラキス(2-エチルヘキシロキシ)シラン等が挙げられる。

【0071】nが1の化合物例としては、トリクロロシ

ラン、メチルトリクロロシラン、ビニルトリクロロシラン、エチルトリクロロシラン、アリルトリクロロシラン、*n*-プロピルトリクロロシラン、*n*-ブチルトリクロロシラン、クロロメチルトリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メルカプトメチルトリメトキシシラン、トリメトキシビニルシラン、エチルトリメトキシシラン、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ノナフルオロヘキシルトリクロロシラン、フェニルトリクロロシラン、3, 3, 3-トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、トリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、2-アミノエチルアミノメチルトリメトキシシラン、ベンジルトリクロロシラン、メチルトリアセトキシシラン、クロロメチルトリエトキシシラン、エチルトリアセトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、3-アリルチオプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-ブプロモプロピルトリエトキシシラン、3-アリルアミノプロピルトリメトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビス(エチルメチルケトオキシム)メトキシメチルシラン、ペンチルトリエトキシシラン、オクチルトリエトキシシラン、ドデシルトリエトキシシラン等が挙げられる。

【0072】*n*が2の化合物例としては、ジメチルジクロロシラン、ジメトキシメチルシラン、ジメトキシジメチルシラン、メチル-3, 3, 3-トリフルオロプロピルジクロロシラン、ジエトキシシラン、ジエトキシメチルシラン、ジメトキシメチル-3, 3, 3-トリフルオロプロピルシラン、3-クロロプロピルジメトキシメチルシラン、クロロメチルジエトキシシラン、ジエトキシジメチルシラン、ジメトキシ-3-メルカプトプロピルメチルシラン、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ノナフルオロヘキシルメチルジクロロシラン、メチルフェニルジクロロシラン、ジアセトキシメチルビニルシラン、ジエトキシメチルビニルシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジクロロシラン、3-アミノプロピルジエトキシメチルシラン、3-(2-アミノエチルアミノプロピル)ジメトキシメチルシラン、*t*-ブチルフェニルジクロロシラン、3-メタクリロキシプロピルジメトキシメチルシラン、3-(3-シアノプロピルチオプロピル)ジメトキシメチルシラン、3-(2-アセトキシエチルチオプロピル)ジメトキシメチルシラン、ジメトキシメチル-2-ピペリジノエチルシラン、ジブトキシジメチルシラン、3-ジメチルアミノプロピルジエトキシメチルシラン、ジエトキシメチルフェニルシラン、ジエトキシ-3-グリシドキシプロピルメチルシラン、3-(3-アセトキシプロピルチオ)プロピルジメトキシメチルシラン、ジメトキシメチル-3-ピペリジノブ

ロピルシラン、ジエトキシメチルオクタデシルシラン等が挙げられる。

【0073】架橋構造を有するシロキサン縮合体成分の原料として用いられる前記有機ケイ素化合物は、一般にはケイ素原子に結合している加水分解性基の数(4-*n*):即ち、*n*が3のとき、有機ケイ素化合物の高分子化反応は抑制される。*n*が0、1又は2のときは高分子化反応が起こりやすく、特に1或いは0では高度に架橋反応を進めることが可能である。従って、これらをコントロールすることにより得られる塗布層液の保存性や塗布膜の硬度等を制御することが出来る。

【0074】本発明において、金属アルコキシド基を有する有機重合体とは有機重合体の主鎖又は側鎖末端に金属アルコキシド基を官能基を有する有機重合体であり、有機重合体としては枝分かれした重合体でも良いが、好ましくは直鎖状の重合体が好ましい。又、該有機重合体は1成分の重合体でもよく、多成分の共重合体でもよい。又、複数の有機重合体を混合使用してもよい。

【0075】ここで、有機重合体とは重合体主骨格が有機化合物の繰返し単位で構成された重合体を云う。

【0076】又、前記有機重合体はラジカル重合で得られるビニル型重合体でもよいが、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル等の重縮合型の有機重合体が好ましい。

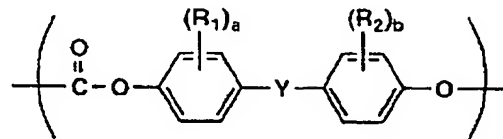
【0077】ポリカーボネートとはカーボネート構造(-OCO-)を有する重合体であり、ポリエステルとはエステル構造(-OCO-)を有する重合体であり、ポリエステルの中ではアリアルエステル構造を有するポリアリレートが特に好ましい。

【0078】更に本発明では下記一般式(A)、一般式(B)、一般式(C)で示されるポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステルが好ましい。

【0079】

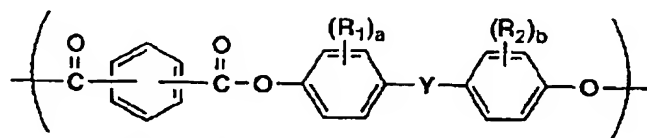
【化1】

一般式(A)



【0080】一般式(A)中、*R*₁、*R*₂は各々独立にハロゲン原子、炭素数1~10の置換もしくは無置換のアルキル基、ビニル基、アリル基、炭素数6~12の置換もしくは無置換のアリール基、炭素数5から7の置換もしくは無置換のシクロアルキル基、炭素数1~6のアルコキシ基、または炭素数6~12の置換もしくは無置換のアリールオキシ基であり、*a*および*b*は各々独立に0から4の整数であり、*Y*は単結合、-O-、-CO-、-S-、-SO-、-SO₂-、-CR₃R₄-、炭素数5~11の置換もしくは無置換のシクロアルキリデン

基、炭素数 2 ～ 1 2 の置換、もしくは無置換のアルキレン基、9, 9' -フルオレニリデン基、1, 8 -メンタンジイル基、2, 8 -メンタンジイル基、置換もしくは無置換のピラジリデン基、または炭素数 6 ～ 1 2 の置換もしくは無置換のアリーレン基であり、ただし R₁ および R₂ は前記一般式 (B) の各基と同義である。

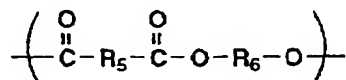


【0082】一般式 (B) 中、R₁、R₂ 及び Y は前記一般式 (A) の各基と同義である。

【0083】

【化 3】

一般式 (C)



【0084】一般式 (C) 中、R₅ は炭素数 1 ～ 1 0 の置換もしくは無置換のアルキレン基、炭素数 5 ～ 1 2 の置換もしくは無置換のシクロアルキレン基、置換もしくは無置換のアリーレン基であり、R₆ は炭素数 1 ～ 1 0 の置換もしくは無置換のアルキレン基、炭素数 5 ～ 1 2 の置換もしくは無置換のシクロアルキレン基である。

【0085】更に、金属アルコキシド基を有する有機重合体の分子量は 1, 0 0 0 ～ 2 0, 0 0 0 が好ましく、2, 0 0 0 ～ 1 0, 0 0 0 が最も好ましい。上記分子量が 1, 0 0 0 未満の場合は重縮合後の表面層の耐摩耗特性等の膜物性が不十分に成りやすく、2 0, 0 0 0 より大きい場合は表面層の平滑性が十分に達成されにくい。

【0086】上記金属アルコキシド基は有機重合体の主鎖末端 (片側末端、両側末端のいずれか) に金属アルコキシドを有するものが好ましい。主鎖末端に金属アルコキシドを有する有機重合体を用いることで、主鎖末端にシロキサン縮合体を形成し、主鎖部分を自由な構造とした有機重合体が形成され、これらの有機重合体が更に縮合し、シロキサン縮合体と主鎖部分の有機重合体がそれぞれブロックとして存在する表面層が形成され、動トルク値の変動が小さく、且つクリーニング性が良好な膜物性の表面層が得られやすい。特に下記一般式 (D) で示されるアルコキシシリル基を主鎖末端に有する有機重合体を用いると、動トルク値の変動が小さく、且つクリーニング性が良好な膜物性の表面層が得られやすい。但し、主鎖以外に側鎖に金属アルコキシド基が存在しても良い。又、重合体に金属アルコキシド基を導入する方法は特開平 1 1 - 2 0 9 5 9 6 等に詳しく記載されている。

【0087】

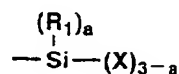
び R₁、R₂ は炭素数 1 ～ 1 0 の置換もしくは無置換のアルキル基、または炭素数 6 ～ 1 2 の置換もしくは無置換のアリーレン基である。

【0081】

【化 2】

【化 4】

一般式 (D)



【0088】式中、R₁ は炭素数 1 ～ 1 0 のアルキル基、炭素数 6 ～ 1 0 のアリーレン基、炭素数 7 ～ 1 0 のアラルキル基よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の基であり、複数個の場合はそれらは同一であっても異なってもよい。X はアルコキシ基であり、アルコキシ基が複数個の場合はそれらは同一であっても異なってもよい。a は 0 ～ 2 の整数である。

【0089】本発明の表面層は表面層を構成する樹脂の部分構造として電荷輸送性基を有することにより、電子写真感光体としての感度特性や、帯電特性等の電子写真特性を備えることが出来る。電荷輸送性基を樹脂構造中に組み込むには、前記した重縮合時、即ち、金属アルコキシド基を有する有機重合体と前記一般式 (1) の有機ケイ素化合物を用いた重縮合時に、反応性電荷輸送性化合物を存在させ、反応性電荷輸送性化合物を含めた重縮合反応を進行させることにより達成される。

【0090】本発明の電荷輸送性基とは電子或いは正孔のドリフト移動度を有する性質を示す構造単位、或いは電荷輸送性化合物残基であり、又別の定義としては Time-Of-Flight 法などの電荷輸送性能を検出できる公知の方法により電荷輸送に起因する検出電流が得られる構造単位、或いは電荷輸送性化合物残基である。

【0091】ここで反応性電荷輸送性化合物とは前記有機ケイ素化合物、或いは金属アルコキシド基を有する重合体と化学結合可能な反応性基を有する電荷輸送性化合物を意味する。以下、反応性電荷輸送性化合物について説明する。

【0092】前記反応性電荷輸送性化合物としては水酸基、メルカプト基、アミノ基、シリル基を有する電荷輸送性化合物等が挙げられる。

【0093】水酸基を有する電荷輸送性化合物は下記一般式 (2) で表される。

17

一般式 (2) $X - (R_1 - OH)_m$.

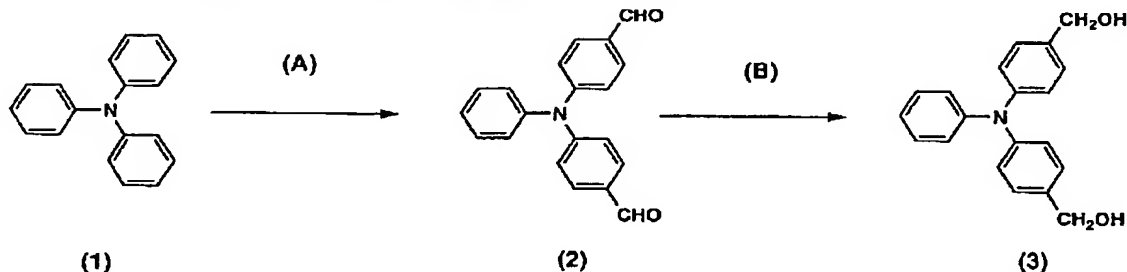
ここにおいて、

X : 電荷輸送性基、

R_1 : 単結合、置換又は無置換のアルキレン基、アリーレン基、

m : 1 ~ 5 の整数である。

【0094】 中でも代表的なものを挙げれば下記のごときものがある。例えばトリアリールアミン系化合物は、トリフェニルアミン等のトリアリールアミン構造を



【0097】 ステップA

温度計、冷却管、攪拌装置、滴下ロートの付いた四頭コルベンに、化合物 (1) 49 g とオキシ塩化リン 184 g を入れ加熱溶解した。滴下ロートよりジメチルホルムアミド 117 g を徐々に滴下し、その後反応液温を 85 ~ 95℃ に保ち、約 15 時間攪拌を行った。次に反応液を大過剰の温水中に徐々に注いだ後、攪拌しながらゆっくり冷却した。

【0098】 析出した結晶を濾過及び乾燥した後、シリカゲル等により不純物吸着及びアセトニトリルでの再結晶により精製を行って化合物 (2) を得た。収量は 30 g であった。

ステップB

化合物 (2) 30 g とエタノール 100 ml をコルベンに投入し攪拌した。水素化ホウ素ナトリウム 1.9 g を徐々に添加した後、液温を 40 ~ 60℃ に保ち、約 2 時間攪拌を行った。次に反応液を約 300 ml の水に徐々にあけ、攪拌して結晶を析出させた。濾過後充分水洗して、乾燥し化合物 (3) を得た。収量は 30 g であった。

【0099】 メルカプト基を有する電荷輸送性化合物は下記一般式 (3) で表される。

一般式 (3) $X - (R_3 - SH)_m$.

ここにおいて、

X : 電荷輸送性基、

R_3 : 単結合、置換又は無置換のアルキレン、アリーレン基、

m : 1 ~ 5 の整数である。

【0100】 アミン基を有する電荷輸送性化合物は下記一般式 (4) で表される。

一般式 (4) $X - (R_4 - NR_1 H)_m$.

ここにおいて、

18

電荷輸送性基 = X として有し、前記 X を構成する炭素原子を介して、又は X から延長されたアルキレン、アリーレン基を介して水酸基を有する化合物が好ましく用いられる。

【0095】 次に、水酸基を有する電荷輸送性化合物の合成例について述べる。

化合物 B-1 の合成

【0096】

【化5】

X : 電荷輸送性基、

R_5 : 単結合、置換、無置換のアルキレン、置換、無置換のアリーレン基、

R_{10} : 水素原子、置換、無置換のアルキル基、置換、無置換のアリール基、

m : 1 ~ 5 の整数である。

【0101】 アミノ基を有する電荷輸送性化合物の中で、第一級アミン化合物 ($-NH_2$) の場合は 2 個の水素原子が有機珪素化合物と反応し、シロキサン構造に連結しても良い。第 2 級アミン化合物 ($-NHR_{10}$) の場合は 1 個の水素原子が有機珪素化合物と反応し、 R_{10} はブランチとして残存する基でも良く、架橋反応を起こす基でも良く、電荷輸送物質を含む化合物残基でもよい。

【0102】 更に、シリル基を有する電荷輸送性化合物は下記一般式 (5) で表される。

一般式 (5)

$B - (R_1 - Si(R_{11})_a(R_{12})_n)_m$.

式中、B は電荷輸送性能を有する構造単位を含む基であり、 R_{11} は水素原子、置換若しくは無置換のアルキル基、アリール基を示し、 R_{12} は加水分解性基又は水酸基を示し、 R_1 は置換若しくは無置換のアルキレン基を示す。a は 1 ~ 3 の整数を示し、n は整数を示す。

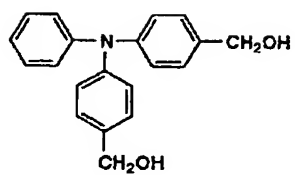
【0103】 前記一般式 (2) ~ (5) の代表例を下記に示す。

【0104】

【化6】

19

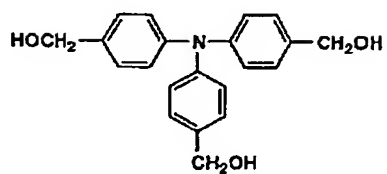
(B-1)



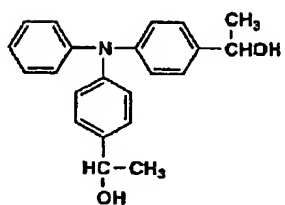
【 0 1 0 5 】

【 化 7 】

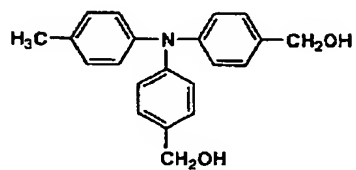
(B-2)



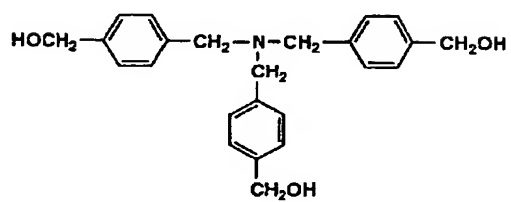
(B-3)



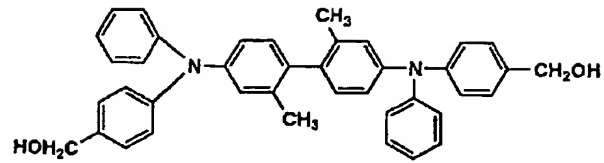
(B-4)



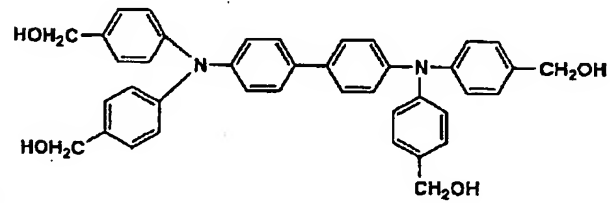
(B-5)



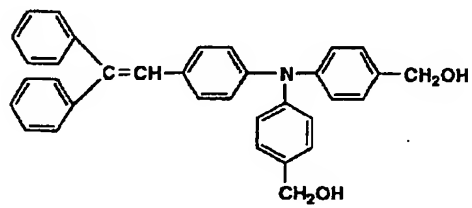
21
(B-6)



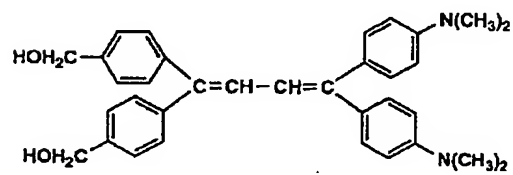
(B-7)



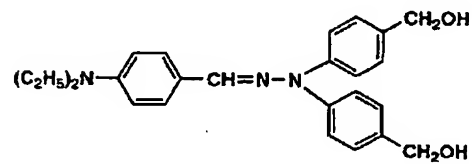
(B-8)



(B-9)



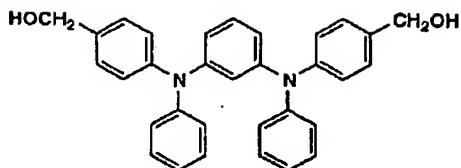
(B-10)



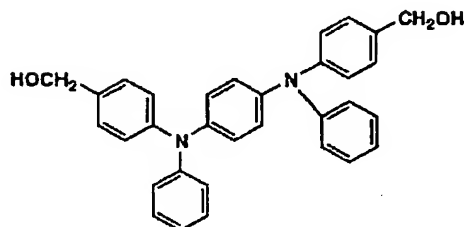
[0 1 0 6]

[化 8]

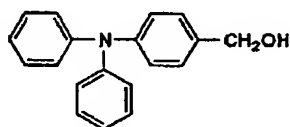
(B-11)



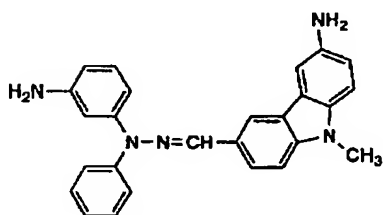
(B-12)



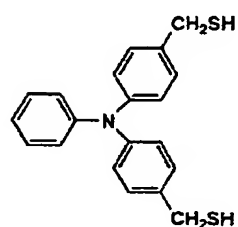
(B-13)



(B-14)



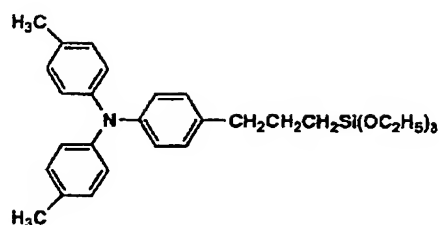
(B-15)



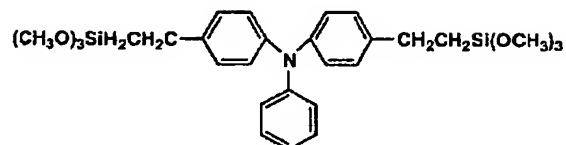
【0107】

【化9】

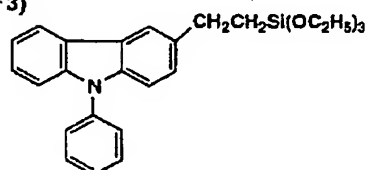
(Si-1)



(Si-2)



(Si-3)



【0108】本発明の反応性電荷輸送性化合物としては同一分子内に複数の反応性基を有する化合物が好ましい。このことにより、反応性電荷輸送性化合物は有機ケイ素化合物との反応性が向上し、本発明の表面層に良好な電荷輸送特性を付与する。

【0109】本発明の電荷輸送性基とは前記一般式

(2) ~ (5) 中の電荷輸送性基 X に相当する化学構造成分を示す。電荷輸送性基 X の具体的な化合物構造としては、例えば正孔輸送型 C T M としては、オキサゾール、オキサジアゾール、チアゾール、トリアゾール、イミダゾール、イミダゾロン、イミダゾリン、ビスイミダゾリジン、スチリル、ヒドラゾン、ベンジジン、ピラゾリン、スチルベン化合物、アミン、オキサゾロン、ベンゾチアゾール、ベンズイミダゾール、キナゾリン、ベンゾフラン、アクリジン、フェナジン、アミノスチルベン、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリ-1-ビニルピレン、ポリ-9-ビニルアントラセンなどの化学構造を有する基が挙げられる。

【0110】一方、電子輸送型 C T M としては無水コハク酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、無水ピロメリット酸、無水メリット酸、テトラシアノエチレン、テトラシアノキノジメタン、ニトロベンゼン、ジニトロベンゼン、トリニトロベンゼン、テトラニトロベンゼン、ニトロベンゾニトリル、ピクリルクロライド、キノンクロロイミド、クロラニル、プロマニル、ベンゾキノン、ナフトキノン、ジフェノキノン、トロボキノン、アントラキノン、1-クロロアントラキノン、ジニトロアントラキノン、4-ニトロベンゾフェノン、4, 4'-ジニトロ

ベンゾフェノン、4-ニトロベンザルマロンジニトリル、 α -シアノ- β -(p-シアノフェニル)-2-(p-クロロフェニル)エチレン、2,7-ジニトロフルオレン、2,4,7-トリニトロフルオレン、2,4,5,7-テトラニトロフルオレン、9-フルオレニリデンジシアノメチレンマロノニトリル、ポリニトロ-9-フルオロニリデンジシアノメチレンマロノジニトリル、ピクリン酸、o-ニトロ安息香酸、p-ニトロ安息香酸、3,5-ジニトロ安息香酸、ペンタフルオロ安息香酸、5-ニトロサリチル酸、3,5-ジニトロサリチル酸、フタル酸、メリット酸などの化学構造を有する基が挙げられる。

【0111】本発明で用いられる反応性電荷輸送性化合物の分子量は700以下、100以上が好ましい。700以下の反応性電荷輸送性化合物を用いることにより、残電上昇が小さく電子写真特性が良好で、且つクリーニング性の優れた表面層を形成できる。更に、450以下、100以上の分子量の反応性電荷輸送性化合物が好ましい。

【0112】前記、電荷輸送性基Xは上式中では1価の基として示されているが、有機ケイ素化合物、シロキサン縮合体成分と反応させる反応性電荷輸送性化合物が2つ以上の反応性官能基を有している場合は樹脂中で2価以上のクロスリンク基として接合してもよく、単にペンダント基として接合していてもよい。

【0113】本発明の表面層中の重合体主鎖成分とシロキサン縮合体成分の総質量に対する電荷輸送性基の質量比が1:0.01~1.0であることが好ましい。電荷輸送性基の質量比が少ないと繰り返し使用時の電子写真特性(帯電、感度、残留電位特性等)が劣化し、一方多いと膜強度が低下する。

【0114】本発明の表面層の重合体主鎖成分、シロキサン縮合体成分、及び電荷輸送性基の質量比は重合体主鎖成分1に対し、シロキサン縮合体成分0.25~4、電荷輸送性基0.02~50の質量比で構成されていることが好ましい。シロキサン縮合体成分の質量比が少ないと膜強度が低下し、一方多いとクリーニング性が劣化し、ブレードめくれが発生しやすい。又、下層の感光層に対する接着性が悪化する。電荷輸送性基の質量比が少ないと繰り返し使用時の電子写真特性(帯電、感度、残留電位特性等)が劣化し、一方多いと膜強度が低下する。

【0115】上記のような表面層には、本発明の効果を阻害しない範囲内で、金属酸化物粒子が配合されていてよい。金属酸化物粒子を配合することによって本発明の表面層の耐摩耗特性をさらに向上させることができ、トナーのクリーニング性能やクリーニングブレードのめくれに対する安定性を向上させることができる。

【0116】前記金属酸化物粒子の一次粒径は5nm~500nmであることが好ましい。これらの金属酸化物

粒子は通常は液相法によって合成され、コロイド粒子として得ることができる。金属原子の例としてはSi、Ti、Al、Cr、Zr、Sn、Fe、Mg、Mn、Ni、Cuなどが挙げられる。

【0117】又、前記金属酸化物粒子は該粒子表面に前記有機ケイ素化合物と反応性を有する化合物基を有することが好ましい。該反応性を有する化合物基としては、例えば水酸基、アミノ基等が挙げられる。このような反応性基を有する金属酸化物粒子を用いることにより、本発明はシロキサン縮合体成分と該金属酸化物粒子表面が化学結合をした複合化された表面層を形成し、ブレードクリーニング等の擦過に対して摩耗しにくい、電子写真特性の良好な表面層を形成することができる。配合量としては、表面層全質量の0.1~30質量%が好ましい。これらの配合量が30質量%を越えるとクリーニング性能が劣化し、高湿環境での画像が劣化する。

【0118】また、表面層には、有機微粒子等が配合されていてよい。これらを配合することによって表面層の表面エネルギーを低下させ、クリーニング特性を向上させることができる。有機微粒子としては、フッ素樹脂、シリコン樹脂、アクリル樹脂、オレフィン樹脂等が挙げられ、特に良好なものとしてはポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニルデン等のフッ素樹脂ならびにポリエチレン、ポリプロピレン等のオレフィン樹脂が挙げられる。有機微粒子は1種または2種以上混合して用いてもよい。

【0119】有機微粒子の大きさとしては、平均体積粒径あるいは粒子投影像の最大長さとして0.01~1.0 μ m、好ましくは0.01~0.3 μ mであることが望ましい。有機微粒子の配合量は、表面層全質量の0.1~30質量%が好ましい。これらの配合量が30質量%を越えると感光体の感度が低下し、繰り返し使用時に、感光体の残留電位が上昇しカブリが生じる。

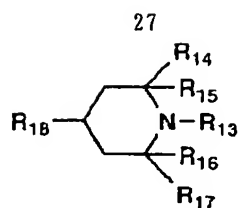
【0120】また本発明中の表面層にはヒンダードフェノール、ヒンダードアミン、チオエーテル又はホスファイト部分構造を持つ酸化防止剤を添加することができ、環境変動時の電位安定性・画質の向上に効果的である。

【0121】ここでヒンダードフェノールとはフェノール化合物の水酸基に対しオルト位置に分岐アルキル基を有する化合物類及びその誘導体を云う(但し、水酸基がアルコキシに変成されていても良い)。

【0122】又、ヒンダードアミンは、例えば下記構式で示される有機基を有する化合物類が挙げられる。

【0123】

【化10】



【0124】式中の R_{13} は水素原子又は1価の有機基、 R_{14} 、 R_{15} 、 R_{16} 、 R_{17} はアルキル基、 R_{18} は水素原子、水酸基又は1価の有機基を示す。

【0125】ヒンダードフェノール部分構造を持つ酸化防止剤としては、例えば特開平1-118137号（P7～P14）記載の化合物が挙げられるが本発明はこれに限定されるものではない。

【0126】ヒンダードアミン部分構造を持つ酸化防止剤としては、例えば特開平1-118138号（P7～P9）記載の化合物も挙げられるが本発明はこれに限定されるものではない。

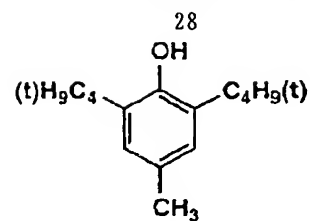
【0127】以下に代表的な酸化防止剤の化合物例を挙げる。

【0128】

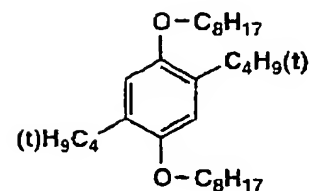
【化11】

20

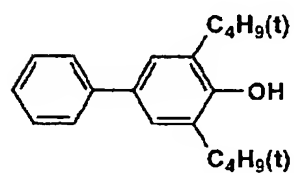
1-1



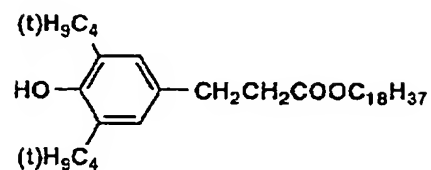
1-2



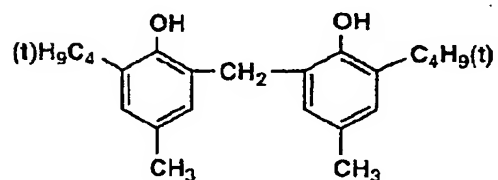
1-3



1-4



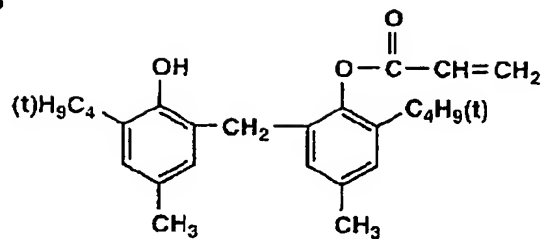
1-5



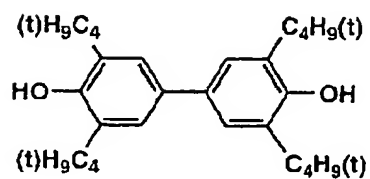
【0129】

【化12】

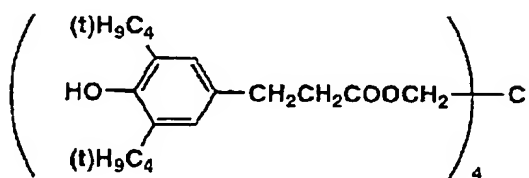
29
1-6



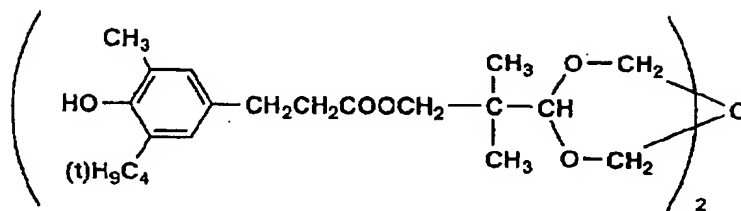
1-7



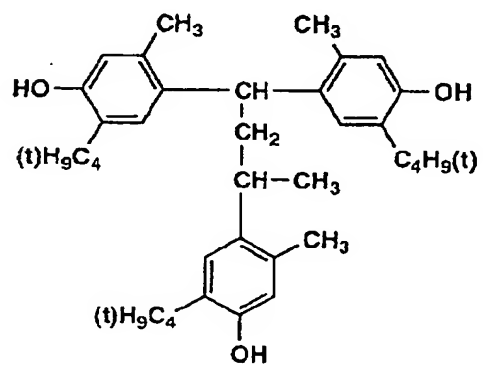
1-8



1-9



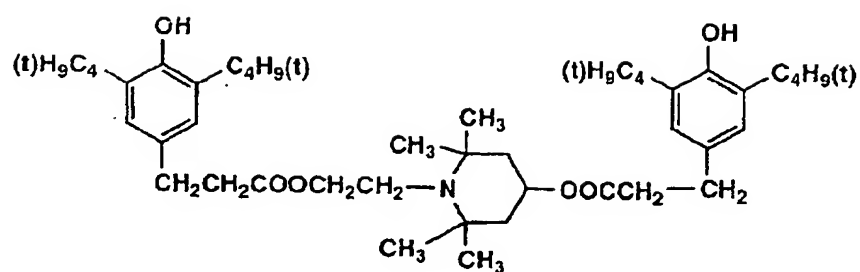
1-10



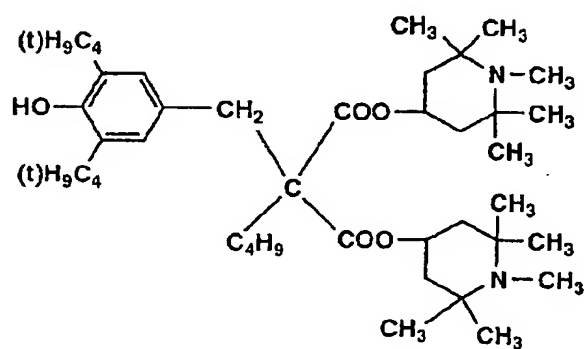
[0 1 3 0]

[化 1 3]

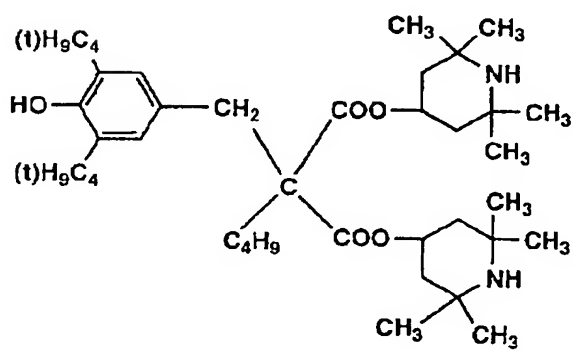
31
2-1



2-2

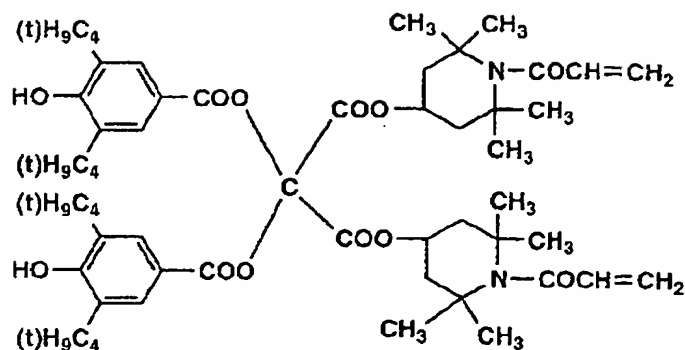


2-3



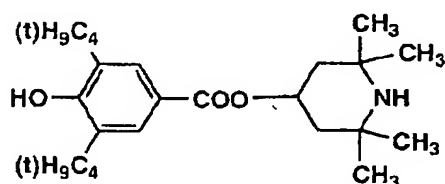
[0 1 3 1]

[化 1 4]

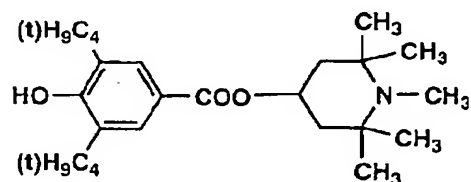
33
2-4

34

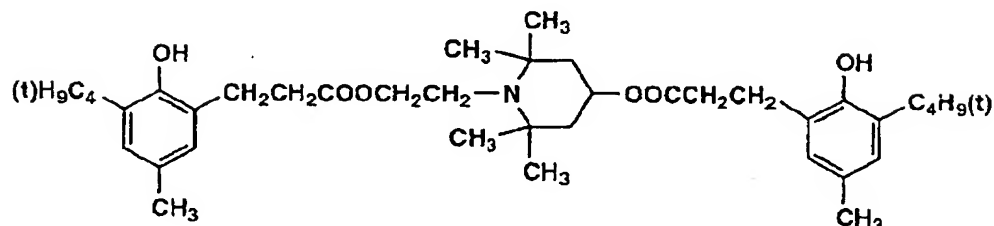
2-5



2-6



2-7



【0132】又、製品化されている酸化防止剤としては以下のような化合物、例えば「イルガノックス1076」、「イルガノックス1010」、「イルガノックス1098」、「イルガノックス245」、「イルガノックス1330」、「イルガノックス3114」、「イルガノックス1076」、「3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシビフェニル」以上ヒンダードフェノール系、「サノールLS2626」、「サノールLS765」、「サノールLS2626」、「サノールLS770」、「サノールLS744」、「チヌビン144」、「チヌビン622LD」、「マークLA57」、「マークLA67」、「マークLA62」、「マークLA6

8」、「マークLA63」以上ヒンダードアミン系、「スミライザーTPS」、「スミライザーTP-D」以上チオエーテル系、「マーク2112」、「マークPEP-8」、「マークPEP-24G」、「マークPEP-36」、「マーク329K」、「マークHP-10」以上ホスファイト系が挙げられる。これらの中で特にヒンダードフェノール、ヒンダードアミン系酸化防止剤が好ましい。酸化防止剤の添加量としては表面層固形分の総質量100部に対し、0.1~10質量部を用いることが好ましい。

【0133】次に、前記表面層の製造方法について記載する。本発明において表面層は上記のような表面層が形

成されればいかなる方法によって形成されてよい。以下に、代表的な本発明の表面層の製造方法について記載する。

【0134】本発明の表面層は前記一般式(1)で表される有機ケイ素化合物、該有機ケイ素化合物の加水分解物および該有機ケイ素化合物の縮合物から選ばれた少なくとも1種と、金属アルコキシ基を有する有機重合体とを含有する塗布液を導電性支持体上等に塗布した後、硬化させて形成することができる。

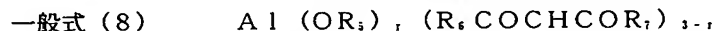
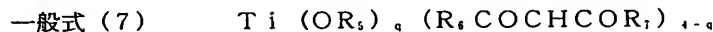
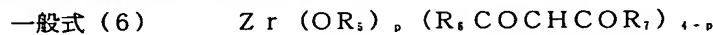
【0135】又、本発明の表面層はシロキサン縮合体を有する有機重合体を含有する塗布液を導電性支持体上等に塗布した後、硬化させて形成することができる。

【0136】又、上記塗布液中には反応性電荷輸送性化合物を含有させ、該反応性電荷輸送性化合物を含めた硬化を進行させることが好ましい。

【0137】具体的には、金属アルコキシ基を有する有機重合体を有機ケイ素化合物、反応性電荷輸送性化合物と混合した塗布液を塗布、硬化してもよく、又、金属アルコキシ基を有する有機重合体と有機ケイ素化合物を混合し、予め有機重合体の末端にシロキサン縮合体を形成し、その後有機ケイ素化合物、反応性電荷輸送性化合物と混合した塗布液を塗布、硬化してもよい。

【0138】ここで、上記硬化とは主鎖末端に金属アルコキシ基を有する有機重合体同志、或いは主鎖末端に金属アルコキシ基を有する有機重合体と有機ケイ素化合物、反応性電荷輸送性化合物等との化学反応を進行させ、塗布液をゲル化し、乾燥し、樹脂層を形成する事を意味する。

【0139】当該硬化によって、有機重合体やシロキサンの重縮合が進行し、3次元化され、シロキサン縮合体と有機重合体、及び反応性電荷輸送性化合物が金属アル



一般式(6)、(7)、(8)における R_s および R_t は、それぞれ独立に炭素数1~6の1価の炭化水素基、具体的には、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、シクロヘキシル基、フェニル基等を示し、 R_s は、 R_s および R_t と同様の炭素数1~6の1価の炭化水素基のほか、炭素数1~16のアルコキシ基、具体的には、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*i*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基、ラウリルオキシ基、ステアリルオキシ基等を示す。また、 p および q は0~3の整数、 r は0~2の整数である。

【0144】このような金属キレート化合物(III)の具体例としては、トリ-*n*-ブトキシ・エチルアセトアセテートジルコニウム、ジ-*n*-ブトキシ・ビス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、*n*-ブトキシ・ト

コキシ基や反応性基を介して化学的に結合し、これによって耐摩耗性、感光層との接着性およびクリーニング特性の良好な表面層が形成される。

【0140】上記いずれの製造方法でも、原料となる有機ケイ素化合物、シロキサン縮合体又は金属アルコキシ基を有する有機重合体、及び反応性電荷輸送性化合物の塗布液中の質量比は得られる表面層中の有機重合体成分、シロキサン縮合体成分、電荷輸送性構成成分の質量比が前記した範囲内になるような比率であればよく、例えば、有機ケイ素化合物として一般式(1)の化合物を用いた場合、有機ケイ素化合物、金属アルコキシ基を有する有機重合体、反応性電荷輸送性化合物の質量比は100:25~400:1~1000の質量比が好ましい。

【0141】有機ケイ素化合物、金属アルコキシ基を有する有機重合体、反応性電荷輸送性化合物の反応を促進するためには、塗布液中、或いは塗布液生成過程で金属キレート化合物を添加することが好ましい。ここで金属キレート化合物は、ジルコニウム、チタンおよびアルミニウムの群から選ばれる金属のキレート化合物である(以下、金属キレート化合物(III)という)。金属キレート化合物(III)は、前記の有機ケイ素化合物と金属アルコキシ基を有する有機重合体、反応性電荷輸送性化合物との加水分解および/または部分縮合反応を促進し、3成分の共縮合物の形成を促進する作用をなすものと考えられる。

【0142】このような金属キレート化合物(III)の例としては、一般式(6)、(7)、(8)で表される化合物、あるいはこれらの化合物の部分加水分解物が挙げられる。

【0143】

リス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、テトラキス(*n*-プロピルアセトアセテート)ジルコニウム、テトラキス(アセチルアセトアセテート)ジルコニウム、テトラキス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム等のジルコニウムキレート化合物；ジ-*i*-プロポキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタニウム、ジ-*i*-プロポキシ・ビス(アセチルアセテート)チタニウム、ジ-*i*-プロポキシ・ビス(アセチルアセトン)チタニウム等のチタンキレート化合物；ジ-*i*-プロポキシ・エチルアセトアセテートアルミニウム、ジ-*i*-プロポキシ・アセチルアセトナートアルミニウム、*i*-プロポキシ・ビス(エチルアセトアセテート)アルミニウム、*i*-プロポキシ・ビス(アセチルアセトナート)アルミニウム、トリス(エチルアセトアセテート)アルミニウム、トリス(エチルアセテート)アルミニウム、トリス(アセチルアセトナート)アルミニウム、モノアセ

チルアセトナート・ビス（エチルアセトアセテート）アルミニウム等のアルミニウムキレート化合物等が挙げられる。これらの化合物のうち、トリ-*n*-ブトキシ・エチルアセトアセテートジルコニウム、ジ-*i*-プロポキシ・ビス（アセチルアセトナート）チタニウム、ジ-*i*-プロポキシ・エチルアセトアセテートアルミニウム、トリス（エチルアセトアセテート）アルミニウムが好ましい。これらの金属キレート化合物（III）は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【０１４５】金属キレート化合物（III）の添加量は、有機ケイ素化合物、シロキサン縮合体又は金属アルコキシ基を有する有機重合体、及び反応性電荷輸送性化合物等の塗布液固形分（塗布液固形分とは塗布液を乾燥した後、残留する成分）の全質量に対する配合量が０．０１～２０質量％、好ましくは０．５～２０質量％となるような量である。金属キレート化合物（III）の量が少なすぎると表面層樹脂の３次元化が達成されないおそれがあり、一方、多すぎると塗液のポットライフが悪化する。

【０１４６】表面層の塗布液を塗布した後の硬化条件は、使用される金属アルコキシ基を有する有機重合体や有機ケイ素化合物等の反応性に依存するが、６０～１５０℃にて３０分～６時間の乾燥を行わせるのが好ましい。

【0147】これらの硬化反応を促進するためには有機溶媒が存在することが好ましい。ここで使用可能な有機溶媒としては、アルコール類、芳香族炭化水素類、エーテル類、ケトン類、エステル類などが好適である。有機溶媒の使用量は有機ケイ素化合物に対して限定されるものではなく、使用目的に応じて調整される。

【0148】硬化反応促進させる溶媒としては有機ケイ素化合物、金属アルコキシ基を有する有機重合体、反応性基を有する電荷輸送性化合物を均一に溶解させる溶媒が好ましく用いられる。これらの溶媒としてはアルコール類、芳香族炭化水素類、エーテル類、ケトン類、エステル類などが用いられるが、特に下記に例示ような溶媒が好ましい。

【0149】アルコール系溶媒としてはメタノール、エタノール、*n*-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、*sec*-ブチルアルコール、*t*-ブチルアルコール、*n*-ヘキシルアルコール、*n*-オクチルアルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ*n*-プロピルエーテル、エチレングリコールモノ*n*-ブチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテル等を挙げることができる。

【0150】ケトン系溶媒としてはエチルメチルケト

ン、メチルイソブピルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトン、シクロヘキサノン等のケトン系の溶媒が好ましく用いられる。

【0151】又、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、*n*-ヘキサン等の炭化水素系溶剤；四塩化炭素、クロロホルム、ジクロロメタン、クロロエタン、ジクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素系溶剤；テトラヒドロフラン、1，4-ジオキサン、1，3-ジオキサン、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル等のエーテル系溶剤等、酢酸エチル、酢酸*n*-ブロピル、酢酸*n*-ブチル、炭酸プロピレン等のエステル系溶剤等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

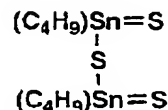
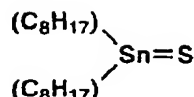
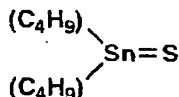
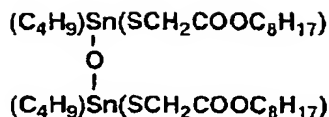
【0152】これらの有機溶媒は、単独または２種以上を混合して使用することができる。有機溶媒の添加方法は特に限定されるものではなく、本発明の表面層塗布液を調製する際および／または調製後の適宜の段階で添加することができる。

【0153】上記表面層塗布液中には、更に、硬化促進剤を必要により添加することができる。

【0154】硬化促進剤としては、ナフテン酸、オクタル酸、亜硝酸、亜硫酸、アルミン酸、炭酸などのアルカリ金属塩；水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ性化合物；アルキルチタン酸、リン酸、p-トルエンスルホン酸、フタル酸などの酸性化合物；エチレンジアミン、ヘキサレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ピペリジン、ピペラジン、メタフェニレンジアミン、エタノールアミン、トリエチルアミン、エポキシ樹脂の硬化剤として用いられる各種変性アミン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)-アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アニリノプロピルトリメトキシシランなどのアミン系化合物、 $(C_4H_9)_2Sn(OCOC_8H_{17})_2$ 、 $(C_4H_9)_2Sn(OCOCH=CHCOOCH_3)_2$ 、 $(C_4H_9)_2Sn(OCOCH=CHCOOC_4H_9)_2$ 、 $(C_8H_{17})_2Sn(OCOC_8H_{17})_2$ 、 $(C_8H_{17})_2Sn(OCOCH=CHCOOCH_3)_2$ 、 $(C_8H_{17})_2Sn(OCOCH=CHCOOC_4H_9)_2$ 、 $(C_8H_{17})_2Sn(OCOCH=CHCOOC_8H_{17})_2$ 、 $Sn(OCOC_8H_{17})_4$ 、などのカルボン酸型有機スズ化合物； $(C_4H_9)_2Sn(SCH_2COO)_2$ 、 $(C_4H_9)_2Sn(SCH_2COOC_8H_{17})_2$ 、 $(C_8H_{17})_2Sn(SCH_2COO)_2$ 、 $(C_8H_{17})_2Sn(SCH_2CH_2COO)_2$ 、 $(C_8H_{17})_2Sn(SCH_2COOCH_2CH_2OCOCH_2S)_2$ 、 $(C_8H_{17})_2Sn(SCH_2COOCH_2CH_2CH_2OCOCH_2S)_2$ 、 $(C_8H_{17})_2Sn(SCH_2COOC_8H_{17})_2$ 、 $(C_8H_{17})_2Sn(SCH_2COOC_8H_{17})_2$ 、

【0155】

【化15】



【0158】などのスルフィド型有機スズ化合物；(C₄H₉)₂SnO、(C₈H₁₇)₂SnO、(C₄H₉)₂SnO、(C₈H₁₇)₂SnOなどの有機スズオキサイドとエチルシリケート、エチルシリケート40、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、フタル酸ジオクチルなどのエステル化合物との反応生成物などの有機スズ化合物などが使用される。

【0159】上記塗布液中の硬化促進剤の添加量は、塗布液固形分（固形分とは塗布液成分中の乾燥後に残留する成分を意味する）100質量部に対して0.1～20質量部、好ましくは0.5～100質量部である。これらの量が少なすぎると膜の強度が低下するおそれがあり、一方、多すぎると塗液のポットライフが悪化する。

【0160】又、上記塗布液には前記した金属酸化物粒子、有機微粒子、酸化防止剤を必要に応じて添加し、本発明の表面層を作製することが出来る。

【0161】次に、前記表面層以外の本発明の感光体構成について記載する。本発明の表面層を有する感光体としてはセレンやアモルファスシリコン等を用いた無機感光体にも適用できるが、本発明の目的からは有機電子写真感光体（有機感光体とも云う）に本発明の表面層を適用することが好ましい。本発明において、有機感光体とは電子写真感光体の構成に必要な不可欠な電荷発生機能及び電荷輸送機能のいずれか一方の機能を有機化合物に持たせて構成された電子写真感光体を意味し、公知の有機電荷発生物質又は有機電荷輸送物質から構成された感光体、電荷発生機能と電荷輸送機能を高分子錯体で構成した感光体等公知の有機電子写真感光体を全て含有する。

【0162】有機感光体の層構成は、特に限定はないが、電荷発生層、電荷輸送層、或いは電荷発生・電荷輸送層（電荷発生と電荷輸送の機能を同一層に有する層）等の感光層とその上に本発明の表面層を塗設した構成をとるのが好ましい。

【0163】導電性支持体

本発明の感光体に用いられる導電性支持体としてはシート状、円筒状のどちらを用いても良いが、画像形成装置をコンパクトに構成するためには円筒状導電性支持体の方が好ましい。

【0164】円筒状導電性支持体とは回転することによりエンドレスに画像を形成できるに必要な円筒状の支持

【0156】などのメルカプチド型有機スズ化合物；

【0157】

【化16】

体を意味し、真直度で0.1mm以下、振れ0.1mm以下の範囲にある導電性の支持体が好ましい。この真円度及び振れの範囲を超えると、良好な画像形成が困難になる。

【0165】導電性の材料としてはアルミニウム、ニッケルなどの金属ドラム、又はアルミニウム、酸化錫、酸化インジウムなどを蒸着したプラスチックドラム、又は導電性物質を塗布した紙・プラスチックドラムを使用することができる。導電性支持体としては常温で比抵抗10³Ωcm以下が好ましい。

【0166】本発明で用いられる導電性支持体は、その表面に封孔処理されたアルマイト膜が形成されたものを用いても良い。アルマイト処理は、通常例えばクロム酸、硫酸、シュウ酸、リン酸、硼酸、スルファミン酸等の酸性浴中で行われるが、硫酸中での陽極酸化処理が最も好ましい結果を与える。硫酸中での陽極酸化処理の場合、硫酸濃度は100～200g/L、アルミニウムイオン濃度は1～10g/L、液温は20℃前後、印加電圧は約20Vで行うのが好ましいが、これに限定されるものではない。又、陽極酸化被膜の平均膜厚は、通常20μm以下、特に10μm以下が好ましい。

【0167】中間層

本発明においては導電性支持体と感光層の間に、バリア機能を備えた中間層を設けることもできる。

【0168】本発明においては導電性支持体と前記感光層のとの接着性改良、或いは該支持体からの電荷注入を防止するために、該支持体と前記感光層の間に中間層（下引層も含む）を設けることもできる。該中間層の材料としては、ポリアミド樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂並びに、これらの樹脂の繰り返し単位のうちの2つ以上を含む共重合体樹脂が挙げられる。これら下引き樹脂の中で繰り返し使用に伴う残留電位増加を小さくできる樹脂としてはポリアミド樹脂が好ましい。又、これら樹脂を用いた中間層の膜厚は0.01～0.5μmが好ましい。

【0169】又本発明に最も好ましく用いられる中間層はシランカップリング剤、チタンカップリング剤等の有機金属化合物を熱硬化させた硬化性金属樹脂を用いた中間層が挙げられる。硬化性金属樹脂を用いた中間層の膜厚は、0.1～2μmが好ましい。

20

30

40

50

【0170】感光層

本発明の感光体の感光層構成は前記中間層上に電荷発生機能と電荷輸送機能を1つの層に持たせた単層構造の感光層構成でも良いが、より好ましくは感光層の機能を電荷発生層 (CGL) と電荷輸送層 (CTL) に分離した構成をとるのがよい。機能を分離した構成を取ることに
より繰り返し使用に伴う残留電位増加を小さく制御でき、その他の電子写真特性を目的に合わせて制御しやすい。負帯電用の感光体では中間層の上に電荷発生層 (CGL)、その上に電荷輸送層 (CTL) の構成を取ることが好ましい。正帯電用の感光体では前記層構成の順が負帯電用感光体の場合の逆となる。本発明の最も好ましい感光層構成は前記機能分離構造を有する負帯電感光体構成である。

【0171】以下に機能分離負帯電感光体の感光層構成について説明する。

電荷発生層

電荷発生層：電荷発生層には電荷発生物質 (CGM) を含有する。その他の物質としては必要によりバインダー樹脂、その他添加剤を含有しても良い。

【0172】電荷発生物質 (CGM) としては公知の電荷発生物質 (CGM) を用いることができる。例えばフタロシアニン顔料、アゾ顔料、ペリレン顔料、アズレニウム顔料などを用いることができる。これらの中で繰り返し使用に伴う残留電位増加を最も小さくできるCGMは複数の分子間で安定な凝集構造をとりうる立体、電位構造を有するものであり、具体的には特定の結晶構造を有するフタロシアニン顔料、ペリレン顔料のCGMが挙げられる。例えばCu-K α 線に対するブラッグ角 2θ が 27.2° に最大ピークを有するチタニルフタロシアニン、同 2θ が 12.4° に最大ピークを有するベンズイミダゾールペリレン等のCGMは繰り返し使用に伴う劣化がほとんどなく、残留電位増加小さくすることができる。

【0173】電荷発生層にCGMの分散媒としてバインダーを用いる場合、バインダーとしては公知の樹脂を用いることができるが、最も好ましい樹脂としてはホルマール樹脂、ブチラール樹脂、シリコーン樹脂、シリコーン変性ブチラール樹脂、フェノキシ樹脂等が挙げられる。バインダー樹脂と電荷発生物質との割合は、バインダー樹脂100質量部に対し20~600質量部が好ましい。これらの樹脂を用いることにより、繰り返し使用に伴う残留電位増加を最も小さくできる。電荷発生層の膜厚は $0.01\mu\text{m}$ ~ $2\mu\text{m}$ が好ましい。

【0174】電荷輸送層

電荷輸送層：電荷輸送層には電荷輸送物質 (CTM) 及びCTMを分散し製膜するバインダー樹脂を含有する。その他の物質としては必要により酸化防止剤等の添加剤を含有しても良い。

【0175】電荷輸送物質 (CTM) としては公知の電

荷輸送物質 (CTM) を用いることができる。例えばトリフェニルアミン誘導体、ヒドラゾン化合物、スチリル化合物、ベンジジン化合物、ブタジエン化合物などを用いることができる。これら電荷輸送物質は通常、適当なバインダー樹脂中に溶解して層形成が行われる。これらの中で繰り返し使用に伴う残留電位増加を最も小さくできるCTMは高移動度で、且つ組み合わされるCGMとのイオン化ポテンシャル差が 0.5 (eV) 以下の特性を有するものであり、好ましくは 0.25 (eV) 以下である。

【0176】CGM、CTMのイオン化ポテンシャルは表面分析装置AC-1 (理研計器社製) で測定される。

【0177】電荷輸送層 (CTL) に用いられる樹脂としては、例えばポリスチレン、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、フェノール樹脂、ポリエステル樹脂、アルキッド樹脂、ポリカーボネート樹脂、シリコーン樹脂、メラミン樹脂並びに、これらの樹脂の繰り返し単位のうちの2つ以上を含む共重合体樹脂。又これらの絶縁性樹脂の他、ポリ-N-ビニルカルバゾール等の高分子有機半導体が挙げられる。

【0178】これらCTLのバインダーとして最も好ましいものはポリカーボネート樹脂である。ポリカーボネート樹脂はCTMの分散性、電子写真特性を良好にすることにおいて、最も好ましい。バインダー樹脂と電荷輸送物質との割合は、バインダー樹脂100質量部に対し10~200質量部が好ましい。又、電荷輸送層の膜厚は $10\sim40\mu\text{m}$ が好ましい。

【0179】保護層

保護層として本発明の表面層を感光体の表面に設けることにより、本発明の最も好ましい層構成を有する感光体を得ることができる。

【0180】中間層、感光層等の層形成に用いられる溶媒又は分散媒としては、n-ブチルアミン、ジエチルアミン、エチレンジアミン、イソプロパノールアミン、トリエタノールアミン、トリエチレンジアミン、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソプロピルケトン、シクロヘキサノン、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロホルム、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、1,2-ジクロロプロパン、1,1,2-トリクロロエタン、1,1,1-トリクロロエタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエタン、テトラヒドロフラン、ジオキソラン、ジオキサン、メタノール、エタノール、ブタノール、イソプロパノール、酢酸エチル、酢酸ブチル、ジメチルスルホキシド、メチルセロソルブ等が挙げられる。本発明はこれらに限定されるものではないが、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、メチルエチルケトン等が好ましく用いられる。また、これらの溶媒は単独或いは2種以上の

10

20

30

40

50

混合溶媒として用いることもできる。

【0181】次に本発明の電子写真感光体を製造するための塗布加工方法としては、浸漬塗布、スプレー塗布、円形量規制型塗布等の塗布加工法が用いられるが、感光層の上層側の塗布加工は下層の膜を極力溶解させないため、又、均一塗布加工を達成するためスプレー塗布又は円形量規制型（円形スライドホッパ型がその代表例）塗布等の塗布加工方法を用いるのが好ましい。なお本発明の表面層は前記円形量規制型塗布加工方法を用いるのが最も好ましい。前記円形量規制型塗布については例えば

特開昭58-189061号公報に詳細に記載されている。

【0182】次に本発明に用いられるトナーについて記載する。本発明のトナーは個々のトナー粒子の粒度分布、及び形状が比較的均一な重合トナーが好ましい。ここで、重合トナーとはトナー用バインダーの樹脂の生成とトナー形状がバインダー樹脂の原料モノマーの重合、及びその後の化学的処理により形成される得られるトナーを意味する。より具体的には懸濁重合、乳化重合等の重合反応と必要により、その後に行われる粒子同士の融着工程を経て得られるトナーを意味する。

【0183】発明の画像形成方法に用いられる重合トナーとしては特定の形状を有するトナーが好ましい。以下、本発明に好ましく用いられる重合トナーについて記載する。

【0184】本発明に適用される好ましい重合トナーとしては、形状係数が1.2～1.6の範囲にあるトナー粒子が65個数%以上であり、形状係数の変動係数が16%以下であるトナーを使用することである。このような重合トナーはクリーニングブレードのトルク変動を安定させることができ、優れたクリーニング性能を発揮することを見出した。

【0185】又、トナーによるクリーニングブレードのトルク変動の安定性の違いは、トナー粒子の粒径によっても異なり、粒子径の小さいものの方が像担持体への付着力が高いために、トルクが過大となりやすく、且つトナーがクリーニングブレードをすり抜ける確率が高い。しかしながら、トナー粒子径が大きいものでは、このようなすり抜けは減少するが、解像度等の画質が低下する問題が発生する。

【0186】以上の観点より検討を加えた結果、トナーの形状係数の変動係数が16%以下であり、且つトナーの個数粒度分布における個数変動係数が27%以下であるトナーを使用することで、クリーニング性、細線再現性に優れ、高品位な画質を長期にわたって形成することができることを見出した。

【0187】また、角がないトナー粒子を50個数%以上とし、個数粒度分布における個数変動係数を27%以下に制御することによっても、クリーニング性、細線再現性に優れ、高品位な画質を長期にわたって形成するこ

とができる。

【0188】本発明のトナーの形状係数は、下記式により示されるものであり、トナー粒子の丸さの度合いを示す。

【0189】

形状係数 = $(\text{最大径} / 2)^2 \times \pi$ / 投影面積

ここに、最大径とは、トナー粒子の平面上への投影像を2本の平行線ではさんだとき、その平行線の間隔が最大となる粒子の幅をいう。また、投影面積とは、トナー粒子の平面上への投影像の面積をいう。

【0190】本発明では、この形状係数は、走査型電子顕微鏡により2000倍にトナー粒子を拡大した写真を撮影し、ついでこの写真に基づいて「SCANNING IMAGE ANALYZER」（日本電子社製）を使用して写真画像の解析を行うことにより測定した。この際、100個のトナー粒子を使用して本発明の形状係数を上記算出式にて測定したものである。

【0191】本発明の好ましい重合トナーとしては、この形状係数が1.2～1.6の範囲にあるトナー粒子が65個数%以上とすることであり、より好ましくは、70個数%以上である。

【0192】この形状係数が1.2～1.6の範囲にあるトナー粒子が65個数%以上であることにより、現像剤搬送部材などでの摩擦帯電性がより均一となり、過度に帯電したトナーの蓄積が無く、現像剤搬送部材表面よりトナーがより交換しやすくなるために、現像ゴースト等の問題も発生しにくくなる。さらに、トナー粒子が破碎しにくくなって帯電付与部材の汚染が減少し、トナーの帯電性が安定する。

【0193】この形状係数を制御する方法は特に限定されるものではない。例えばトナー粒子を熱気流中に噴霧する方法、またはトナー粒子を気相中において衝撃力による機械的エネルギーを繰り返して付与する方法、あるいはトナーを溶解しない溶媒中に添加し旋回流を付与する方法等により、形状係数を1.2～1.6にしたトナーを調製し、これを通常のトナー中へ本発明の範囲内になるように添加して調整する方法がある。また、いわゆる重合法トナーを調整する段階で全体の形状を制御し、形状係数を1.0～1.6、または1.2～1.6に調整したトナーを同様に通常のトナーへ添加して調整する方法がある。

【0194】本発明に好ましく用いられる重合トナーの形状係数の変動係数は下記式から算出される。

【0195】変動係数 = $(S / K) \times 100 (\%)$

〔式中、Sは100個のトナー粒子の形状係数の標準偏差を示し、Kは形状係数の平均値を示す。〕

この形状係数の変動係数は16%以下であり、好ましくは14%以下である。形状係数の変動係数が16%以下であることにより、転写されたトナー層の空隙が減少して定着性が向上し、オフセットが発生しにくくなる。ま

た、帯電量分布がシャープとなり、画質が向上する。

【0196】このトナーの形状係数および形状係数の変動係数を、極めてロットのバラツキなく均一に制御するために、樹脂粒子（重合体粒子）を重合、融着、形状制御させる工程において、形成されつつあるトナー粒子

（着色粒子）の特性をモニタリングしながら適正な工程終了時期を決めてもよい。

【0197】モニタリングするとは、インラインに測定装置を組み込みその測定結果に基づいて、工程条件の制御をするという意味である。すなわち、形状などの測定をインラインに組み込んで、例えば樹脂粒子を水系媒体中で会合あるいは融着させることで形成する重合法トナーでは、融着などの工程で逐次サンプリングを実施しながら形状や粒径を測定し、所望の形状になった時点で反応を停止する。

【0198】モニタリング方法としては、特に限定されるものではないが、フロー式粒子像分析装置FPIA-2000（東亜医用電子社製）を使用することができる。本装置は試料液を通過させつつリアルタイムで画像処理を行うことで形状をモニタリングできるため好適である。すなわち、反応場よりポンプなどを使用し、常時モニターし、形状などを測定することを行い、所望の形状などになった時点で反応を停止するものである。

【0199】本発明のトナーの個数粒度分布および個数変動係数はコールターカウンターTAA-IIあるいはコールターマルチサイザー（コールター社製）で測定されるものである。本発明においてはコールターマルチサイザーを用い、粒度分布を出力するインターフェース（日科機製）、パーソナルコンピューターを接続して使用した。前記コールターマルチサイザーにおいて使用するアパーチャーとしては100μmのものを用いて、2μm以上のトナーの体積、個数を測定して粒度分布および平均粒径を算出した。個数粒度分布とは、粒子径に対するトナー粒子の相対度数を表すものであり、個数平均粒径とは、個数粒度分布におけるメジアン径を表すものである。

【0200】トナーの個数粒度分布における個数変動係数は下記式から算出される。

個数変動係数＝ $(S/Dn) \times 100$ （％）

〔式中、Sは個数粒度分布における標準偏差を示し、Dnは個数平均粒径（μm）を示す。〕

本発明のトナーの個数変動係数は27％以下であり、好ましくは25％以下である。個数変動係数が27％以下であることにより、転写されたトナー層の空隙が減少して定着性が向上し、オフセットが発生しにくくなる。また、帯電量分布がシャープとなり、転写効率が高くなって画質が向上する。

【0201】本発明の個数変動係数を制御する方法は特に限定されるものではない。例えば、トナー粒子を風力により分級する方法も使用できるが、個数変動係数をよ

り小さくするためには液中での分級が効果的である。この液中で分級する方法としては、遠心分離機を用い、回転数を制御してトナー粒子径の違いにより生じる沈降速度差に応じてトナー粒子を分別回収し調製する方法がある。

【0202】特に懸濁重合法によりトナーを製造する場合、個数粒度分布における個数変動係数を27％以下とするためには分級操作が必須である。懸濁重合法では、重合前に重合性単量体を水系媒体中にトナーとしての所望の大きさの油滴に分散させることが必要である。すなわち、重合性単量体の大きな油滴に対して、ホモミキサーやホモジナイザーなどによる機械的な剪断を繰り返して、トナー粒子程度の大きさまで油滴を小さくすることとなるが、このような機械的な剪断による方法では、得られる油滴の個数粒度分布は広いものとなり、従って、これを重合してなるトナーの粒度分布も広いものとなる。このために分級操作が必須となる。

【0203】本発明の角がないトナー粒子とは、電荷の集中するような突部またはストレスにより摩擦しやすいような突部を実質的に有しないトナー粒子を言い、すなわち、図15（a）に示すように、トナー粒子Tの長径をLとするとときに、半径（L/10）の円Cで、トナー粒子Tの周囲線に対し1点で内側に接しつつ内側をところがした場合に、当該円CがトナーTの外側に実質的にはみださない場合を「角がないトナー粒子」という。「実質的にはみださない場合」とは、はみ出す円が存在する突起が1箇所以下である場合をいう。また、「トナー粒子の長径」とは、当該トナー粒子の平面上への投影像を2本の平行線ではさんだとき、その平行線の間隔が最大となる粒子の幅をいう。なお、図15（b）および（c）は、それぞれ角のあるトナー粒子の投影像を示している。

【0204】角がないトナーの測定は次のようにして行った。まず、走査型電子顕微鏡によりトナー粒子を拡大した写真を撮影し、さらに拡大して15,000倍の写真像を得る。次いでこの写真像について前記の角の有無を測定する。この測定を100個のトナー粒子について行った。

【0205】本発明のトナーにおいて、角がないトナー粒子の割合は50個数％以上であり、好ましくは70個数％以上である。角がないトナー粒子の割合が50個数％以上であることにより、現像剤搬送部材などとのストレスにより微細な粒子の発生などがおこりにくくなり、いわゆる現像剤搬送部材表面に対する付着性の過度なトナーの存在を防止することができるとともに、現像剤搬送部材に対する汚染を抑制することができ、帯電量もシャープにすることができる。また、摩擦、破断しやすいトナー粒子および電荷の集中する部分を有するトナー粒子が減少することとなり、帯電量分布がシャープとなつて、帯電性も安定し、良好な画質を長期にわたって形成

できる。

【0206】角がないトナーを得る方法は特に限定されるものではない。例えば、形状係数を制御する方法として前述したように、トナー粒子を熱気流中に噴霧する方法、またはトナー粒子を気相中において衝撃力による機械的エネルギーを繰り返して付与する方法、あるいはトナーを溶解しない溶媒中に添加し、旋回流を付与することによって得ることができる。

【0207】また、樹脂粒子を会合あるいは融着させることで形成する重合法トナーにおいては、融着停止段階では融着粒子表面には多くの凹凸があり、表面は平滑でないが、形状制御工程での温度、攪拌翼の回転数および攪拌時間等の条件を適当なものとすることによって、角がないトナーが得られる。これらの条件は、樹脂粒子の物性により変わるものであるが、例えば、樹脂粒子のガラス転移点温度以上で、より高回転数とすることにより、表面は滑らかとなり、角がないトナーが形成できる。

【0208】本発明のトナーの粒径は、個数平均粒径で $3 \sim 8 \mu\text{m}$ のものが好ましい。この粒径は、重合法によりトナー粒子を形成させる場合には、凝集剤の濃度や有機溶媒の添加量、または融着時間、さらには重合体自体の組成によって制御することができる。

【0209】個数平均粒径が $3 \sim 8 \mu\text{m}$ であることにより、定着工程において、現像剤搬送部材に対する付着性の過度なトナーや付着力の低いトナー等の存在を少なくすることができ、現像性を長期に亘って安定化することができるとともに、転写効率が高くなってハーフトーンの画質が向上し、細線やドット等の画質が向上する。

【0210】本発明に好ましく用いられる重合法トナーとしては、トナー粒子の粒径を $D (\mu\text{m})$ とするとき、自然対数 $\ln D$ を横軸にとり、この横軸を 0.23 間隔で複数の階級に分けた個数基準の粒度分布を示すヒストグラムにおいて、最頻階級に含まれるトナー粒子の相対度数 (m_1) と、前記最頻階級の次に頻度の高い階級に含まれるトナー粒子の相対度数 (m_2) との和 (M) が 70% 以上であるトナーであることが好ましい。

【0211】相対度数 (m_1) と相対度数 (m_2) との和 (M) が 70% 以上であることにより、トナー粒子の粒度分布の分散が狭くなるので、当該トナーを画像形成工程に用いることにより選択現像の発生を確実に抑制することができる。

【0212】本発明において、前記の個数基準の粒度分布を示すヒストグラムは、自然対数 $\ln D$ (D : 個々のトナー粒子の粒径) を 0.23 間隔で複数の階級 ($0 \sim 0.23$: $0.23 \sim 0.46$: $0.46 \sim 0.69$: $0.69 \sim 0.92$: $0.92 \sim 1.15$: $1.15 \sim 1.38$: $1.38 \sim 1.61$: $1.61 \sim 1.84$: $1.84 \sim 2.07$: $2.07 \sim 2.30$: $2.30 \sim 2.53$: $2.53 \sim 2.76$...) に分けた個数基

準の粒度分布を示すヒストグラムであり、このヒストグラムは、下記の条件に従って、コールターマルチサイザーにより測定されたサンプルの粒径データを、1/0ユニットを介してコンピュータに転送し、当該コンピュータにおいて、粒度分布分析プログラムにより作成されたものである。

【0213】〔測定条件〕

(1) アパーチャー: $100 \mu\text{m}$

(2) サンプル調製法: 電解液 [ISOTON R-11 (コールターサイエンティフィックジャパン社製)] $50 \sim 100 \text{ ml}$ に界面活性剤 (中性洗剤) を適量加えて攪拌し、これに測定試料 $10 \sim 20 \text{ mg}$ を加える。この系を超音波分散機にて1分間分散処理することにより調製する。

【0214】トナーの形状係数を制御する方法の中では重合法トナーが製造方法として簡便である点と、粉砕トナーに比較して表面の均一性に優れる点等で好ましい。

【0215】本発明のトナーは、懸濁重合法や、必要な添加剤の乳化液を加えた液中にて単量体を乳化重合し、微粒の重合粒子を製造し、その後、有機溶媒、凝集剤等を添加して会合する方法で製造することができる。会合の際にトナーの構成に必要な離型剤や着色剤などの分散液と混合して会合させて調製する方法や、単量体中に離型剤や着色剤などのトナー構成成分を分散した上で乳化重合する方法などがあげられる。ここで会合とは樹脂粒子および着色剤粒子が複数個融着することを示す。

【0216】なお、本発明でいうところの水系媒体とは、少なくとも水が 50 質量%以上含有されたものを示す。

【0217】即ち、重合性単量体中に着色剤や必要に応じて離型剤、荷電制御剤、さらに重合開始剤等の各種構成材料を添加し、ホモジナイザー、サンドミル、サンドグラインダー、超音波分散機などで重合性単量体に各種構成材料を溶解あるいは分散させる。この各種構成材料が溶解あるいは分散された重合性単量体を分散安定剤を含有した水系媒体中にホモミキサーやホモジナイザーなどを使用しトナーとしての所望の大きさの油滴に分散させる。その後、攪拌機構が後述の攪拌翼である反応装置へ移し、加熱することで重合反応を進行させる。反応終了後、分散安定剤を除去し、濾過、洗浄し、さらに乾燥することで本発明のトナーを調製する。

【0218】また、本発明のトナーを製造する方法として樹脂粒子を水系媒体中で会合あるいは融着させて調製する方法も挙げることができる。この方法としては、特に限定されるものではないが、例えば、特開平5-265252号公報や特開平6-329947号公報、特開平9-15904号公報に示す方法を挙げることができる。すなわち、樹脂粒子と着色剤などの構成材料の分散粒子、あるいは樹脂および着色剤等より構成される微粒子を複数以上会合させる方法、特に水中にてこれらを乳

化剤を用いて分散した後に、臨界凝集濃度以上の凝集剤を加え塩析させると同時に、形成された重合体自体のガラス転移点温度以上で加熱融着させて融着粒子を形成しつつ徐々に粒径を成長させ、目的の粒径となったところで水を多量に加えて粒径成長を停止し、さらに加熱、攪拌しながら粒子表面を平滑にして形状を制御し、その粒子を含水状態のまま流動状態で加熱乾燥することにより、本発明のトナーを形成することができる。なお、ここにおいて凝集剤と同時に水に対して無限溶解する有機溶媒を加えてもよい。

【0219】樹脂を構成する重合性単量体として使用されるものは、スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、 α -メチルスチレン、*p*-クロロスチレン、3, 4-ジクロロスチレン、*p*-フェニルスチレン、*p*-エチルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、*p*-tert-ブチルスチレン、*p*-*n*-ヘキシルスチレン、*p*-*n*-オクチルスチレン、*p*-*n*-ノニルスチレン、*p*-*n*-デシルスチレン、*p*-*n*-ドデシルスチレンの様なスチレンあるいはスチレン誘導体、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸*n*-ブチル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸*t*-ブチル、メタクリル酸*n*-オクチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル等のメタクリル酸エステル誘導体、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸*n*-ブチル、アクリル酸*t*-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸*n*-オクチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸フェニル等の、アクリル酸エステル誘導体、エチレン、プロピレン、イソブチレン等のオレフィン類、塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン等のハロゲン系ビニル類、プロピオン酸ビニル、酢酸ビニル、ベンゾエ酸ビニル等のビニルエステル類、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル等のビニルエーテル類、ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン、ビニルヘキシルケトン等のビニルケトン類、*N*-ビニルカルバゾール、*N*-ビニルインドール、*N*-ビニルピロリドン等の*N*-ビニル化合物、ビニルナフタレン、ビニルピリジン等のビニル化合物類、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド等のアクリル酸あるいはメタクリル酸誘導体がある。これらビニル系単量体は単独あるいは組み合わせて使用することができる。

【0220】また、樹脂を構成する重合性単量体としてイオン性解離基を有するものを組み合わせて用いることがさらに好ましい。例えば、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基等の置換基を単量体の構成基として有

するもので、具体的には、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、ケイ皮酸、フマル酸、マレイン酸モノアルキルエステル、イタコン酸モノアルキルエステル、スチレンスルホン酸、アリルスルフォコハク酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、アシッドホスホオキシエチルメタクリレート、3-クロロ-2-アシッドホスホオキシプロピルメタクリレート等が挙げられる。

【0221】さらに、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジメタクリレート、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート等の多官能性ビニル類を使用して架橋構造の樹脂とすることもできる。

【0222】これら重合性単量体はラジカル重合開始剤を用いて重合することができる。この場合、懸濁重合法では油溶性重合開始剤を用いることができる。この油溶性重合開始剤としては、2, 2'-アゾビス-(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサ-1-カルボニトリル)、2, 2'-アゾビス-4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ系またはジアゾ系重合開始剤、ベンゾイルパーオキサイド、メチルエチルケトンペルオキサイド、ジイソプロピルペルオキシカーボネート、クメンヒドロペルオキサイド、*t*-ブチルヒドロペルオキサイド、ジ-*t*-ブチルペルオキサイド、ジクミルペルオキサイド、2, 4-ジクロロベンゾイルペルオキサイド、ラウロイルペルオキサイド、2, 2-ビス-(4, 4-*t*-ブチルペルオキシシクロヘキシル)プロパン、トリス-(*t*-ブチルペルオキシ)トリアジンなどの過酸化物系重合開始剤や過酸化物を側鎖に有する高分子開始剤などを挙げるることができる。

【0223】また、乳化重合法を用いる場合には水溶性ラジカル重合開始剤を使用することができる。水溶性重合開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩、アゾビスアミノジプロパン酢酸塩、アゾビスシアノ吉草酸およびその塩、過酸化水素等を挙げるることができる。

【0224】分散安定剤としては、リン酸三カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸亜鉛、リン酸アルミニウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、メタケイ酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、ベントナイト、シリカ、アルミナ等を挙げるることができる。さらに、ポリビニルアルコール、ゼラチン、メチルセルロース、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、エチレンオキサイド付加物、高級アルコール硫酸ナ

トリウム等の界面活性剤として一般的に使用されているものを分散安定剤として使用することができる。

【0225】本発明において優れた樹脂としては、ガラス転移点が20～90℃のものが好ましく、軟化点が80～220℃のものが好ましい。ガラス転移点は示差熱量分析方法で測定されるものであり、軟化点は高化式フローテスターで測定することができる。さらに、これら樹脂としてはゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定される分子量が数平均分子量(Mn)で1000～100000、重量平均分子量(Mw)で2000～1000000のものが好ましい。さらに、分子量分布として、Mw/Mnが1.5～100、特に1.8～70のものが好ましい。

【0226】使用される凝集剤としては特に限定されるものではないが、金属塩から選択されるものが好適に使用される。具体的には、一価の金属として例えばナトリウム、カリウム、リチウム等のアルカリ金属の塩、二価の金属として例えばカルシウム、マグネシウム等のアルカリ土類の金属塩、マンガン、銅等の二価の金属の塩、鉄、アルミニウム等の三価の金属の塩等が挙げられ、具体的な塩としては、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化リチウム、塩化カルシウム、塩化亜鉛、硫酸銅、硫酸マグネシウム、硫酸マンガン等を挙げることができる。これらは組み合わせて使用してもよい。

【0227】これらの凝集剤は臨界凝集濃度以上添加することが好ましい。この臨界凝集濃度とは、水性分散物の安定性に関する指標であり、凝集剤を添加して凝集が発生する濃度を示すものである。この臨界凝集濃度は、乳化された成分および分散剤自体によって大きく変化するものである。例えば、岡村誠三他著「高分子化学17、601(1960)高分子学会編」等に記述されており、詳細な臨界凝集濃度を求めることができる。また、別な手法として、目的とする粒子分散液に所望の塩を濃度を変えて添加し、その分散液の ζ (ゼータ)電位を測定し、この値が変化する塩濃度を臨界凝集濃度として求めることもできる。

【0228】本発明の凝集剤の添加量は、臨界凝集濃度以上であればよいが、好ましくは臨界凝集濃度の1.2倍以上、さらに好ましくは、1.5倍以上添加することがよい。

【0229】無限溶解する溶媒とは、すなわち水に対して無限溶解する溶媒を示し、この溶媒は、本発明においては形成された樹脂を溶解させないものが選択される。具体的には、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、*t*-ブタノール、メトキシエタノール、ブトキシエタノール等のアルコール類、アセトニトリル等のニトリル類、ジオキサン等のエーテル類を挙げることができる。特に、エタノール、プロパノール、イソプロパノールが好ましい。

【0230】この無限溶解する溶媒の添加量は、凝集剤

を添加した重合体含有分散液に対して1～100体積%が好ましい。

【0231】なお、形状を均一化させるためには、着色粒子を調製し、濾過した後に粒子に対して10質量%以上の水が存在したスラリーを流動乾燥させることが好ましいが、この際、特に重合体中に極性基を有するものが好ましい。この理由としては、極性基が存在している重合体に対して、存在している水が多少膨潤する効果を発揮するために、形状の均一化が特に図られやすいものと考えられる。

【0232】本発明のトナーは少なくとも樹脂と着色剤を含有するものであるが、必要に応じて定着性改良剤である離型剤や荷電制御剤等を含有することもできる。さらに、上記樹脂と着色剤を主成分とするトナー粒子に対して無機微粒子や有機微粒子等で構成される外添剤を添加したものであってもよい。

【0233】本発明のトナーに使用する着色剤としてはカーボンブラック、磁性体、染料、顔料等を任意に使用することができ、カーボンブラックとしてはチャンネルブラック、ファーンズブラック、アセチレンブラック、サーマルブラック、ランプブラック等が使用される。磁性体としては鉄、ニッケル、コバルト等の強磁性金属、これらの金属を含む合金、フェライト、マグネタイト等の強磁性金属の化合物、強磁性金属を含まないが熱処理する事により強磁性を示す合金、例えばマンガーン銅ーアルミニウム、マンガーン銅ー錫等のホイスラー合金と呼ばれる種類の合金、二酸化クロム等を用いる事ができる。

【0234】染料としてはC. I. ソルベントレッド1、同49、同52、同58、同63、同111、同122、C. I. ソルベントイエロー19、同44、同77、同79、同81、同82、同93、同98、同103、同104、同112、同162、C. I. ソルベントブルー25、同36、同60、同70、同93、同95等を用いる事ができ、またこれらの混合物も用いる事ができる。顔料としてはC. I. ピグメントレッド5、同48:1、同53:1、同57:1、同122、同139、同144、同149、同166、同177、同178、同222、C. I. ピグメントオレンジ31、同43、C. I. ピグメントイエロー14、同17、同93、同94、同138、C. I. ピグメントグリーン7、C. I. ピグメントブルー15:3、同60等を用いる事ができ、これらの混合物も用いる事ができる。数平均一次粒子径は種類により多様であるが、概ね10～200nm程度が好ましい。

【0235】着色剤の添加方法としては、乳化重合法で調製した重合体粒子を、凝集剤を添加することで凝集させる段階で添加し重合体を着色する方法や、単量体を重合させる段階で着色剤を添加し、重合し、着色粒子とする方法等を使用することができる。なお、着色剤は重合

体を調製する段階で添加する場合はラジカル重合性を阻害しない様に表面をカップリング剤等で処理して使用することが好ましい。

【0236】さらに、定着性改良剤としての低分子量ポリプロピレン（数平均分子量＝1500～9000）や低分子量ポリエチレン等を添加してもよい。

【0237】荷電制御剤も同様に種々の公知のもので、且つ水中に分散することができるものを使用することができる。具体的には、ニグロシン系染料、ナフテン酸または高級脂肪酸の金属塩、アルコキシル化アミン、第4級アンモニウム塩化合物、アゾ系金属錯体、サリチル酸金属塩あるいはその金属錯体等が挙げられる。

【0238】なお、これら荷電制御剤や定着性改良剤の粒子は、分散した状態で数平均一次粒子径が10～500nm程度とすることが好ましい。

【0239】いわゆる重合性単量体中に着色剤などのトナー構成成分を分散あるいは溶解したものを水系媒体中に懸濁し、ついで重合せしめてトナーを得る懸濁重合法トナーでは、重合反応を行う反応容器中での媒体の流れを制御することによりトナー粒子の形状を制御することができる。すなわち、形状係数が1.2以上の形状を有するトナー粒子を多く形成させる場合には、反応容器中での媒体の流れを乱流とし、重合が進行して懸濁状態で水系媒体中に存在している油滴が次第に高分子化することで油滴が柔らかい粒子となった時点で、粒子の衝突を行うことで粒子の合一を促進させ、形状が不定形となった粒子が得られる。また、形状係数が1.2より小さい球形のトナー粒子を形成させる場合には、反応容器中での媒体の流れを層流として、粒子の衝突を避けることにより球形の粒子が得られる。この方法により、トナー形状の分布を本発明の範囲内に制御できるものである。以下、本発明に好ましく用いられる反応装置について記載する。

【0240】図5は、一般的に使用されている攪拌翼の構成が一段の反応装置（攪拌装置）を示す説明図であり、2は攪拌槽、3は回転軸、4は攪拌翼、9は乱流形成部材である。

【0241】懸濁重合法においては、特定の攪拌翼を使用することで、乱流を形成することができ、形状を容易に制御することができる。この理由としては明確ではないが、図5に示されるような攪拌翼4の構成が一段の場合には、攪拌槽2内に形成される媒体の流れが攪拌槽2の下部より上部への壁面を伝って動く流れのみになる。そのため、従来では一般的に攪拌槽2の壁面などの乱流形成部材9を配置することで乱流を形成し、攪拌の効率を増加することがなされている。しかし、このような装置構成では、乱流が一部に形成されるものの、むしろ乱流の存在によって流体の流れが停滞する方向に作用し、結果として粒子に対するズリが少なくなるために、形状を制御することができない。

【0242】懸濁重合法において好ましく使用することのできる攪拌翼を備えた反応装置について図面を用いて説明する。

【0243】図6および図7は、それぞれ、そのような反応装置の一例を示す斜視図および断面図である。図6および図7に示す反応装置において、熱交換用のジャケット1を外周部に装着した縦型円筒状の攪拌槽2内の中心部に回転軸3を垂設し、該回転軸3に攪拌槽2の底面に近接させて配設された下段の攪拌翼40と、より上段に配設された攪拌翼50とが設けられている。上段の攪拌翼50は、下段に位置する攪拌翼40に対して回転方向に先行した交差角 α をもって配設されている。本発明のトナーを製造する場合において、交差角 α は90度（°）未満であることが好ましい。この交差角 α の下限は特に限定されるものではないが、5°程度以上であることが好ましく、更に、好ましくは10°以上である。なお、三段構成の攪拌翼を設ける場合には、それぞれ隣接している攪拌翼間で交差角が90度未満であることが好ましい。

【0244】このような構成とすることで、上段に配設されている攪拌翼50によりまず媒体が攪拌され、下側への流れが形成される。ついで、下段に配設された攪拌翼40により、上段の攪拌翼50で形成された流れがさらに下方へ加速されるとともにこの攪拌翼50自体でも下方への流れが別途形成され、全体として流れが加速されて進行するものと推定される。この結果、乱流として形成された大きなズリ応力を有する流域が形成されるために、得られるトナー粒子の形状を制御できるものと推定される。

【0245】なお、図6および図7中、矢印は回転方向を示し、7は上部材料投入口、8は下部材料投入口、9は攪拌を有効にするための乱流形成部材である。

【0246】ここにおいて攪拌翼の形状については、特に限定はないが、方形板状のもの、翼の一部に切り欠きのあるもの、中央部に一つ以上の中孔部分、いわゆるスリットがあるものなどを使用することができる。これらの具体例を図14に記載する。図14（a）に示す攪拌翼5aは中孔部のないもの、同図（b）に示す攪拌翼5bは中央に大きな中孔部6bがあるもの、同図（c）に示す攪拌翼5cは横長の中孔部6c（スリット）があるもの、同図（d）に示す攪拌翼5dは縦長の中孔部6d（スリット）があるものである。また、三段構成の攪拌翼を設ける場合において、上段の攪拌翼に形成される中孔部と、下段の攪拌翼に形成される中孔部とは異なるものであっても、同一のものであってもよい。

【0247】図8～図12は、それぞれ、好ましく使用することのできる攪拌翼を備えた反応装置の具体例を示す斜視図であり、図8～図12において、1は熱交換用のジャケット、2は攪拌槽、3は回転軸、7は上部材料投入口、8は下部材料投入口、9は乱流形成部材であ

る。

【0248】図8に示す反応装置において、攪拌翼41には折り曲げ部411が形成され、攪拌翼51にはフィン(突起)511が形成されている。

【0249】なお、攪拌翼に折り曲げ部が形成されている場合において、折り曲げ角度は $5 \sim 45^\circ$ であることが好ましい。

【0250】図9に示す反応装置を構成する攪拌翼42には、スリット421が形成されていると共に、折り曲げ部422およびフィン423が形成されている。

【0251】なお、当該反応装置を構成する攪拌翼52は、図6に示す反応装置を構成する攪拌翼50と同様の形状を有している。

【0252】図10に示す反応装置を構成する攪拌翼43には、折り曲げ部431およびフィン432が形成されている。

【0253】なお、当該反応装置を構成する攪拌翼53は、図6に示す反応装置を構成する攪拌翼50と同様の形状を有している。

【0254】図11に示す反応装置を構成する攪拌翼44には、折り曲げ部441およびフィン442が形成されている。

【0255】また、当該反応装置を構成する攪拌翼54には、中孔部541が中央に形成されている。

【0256】図12に示す反応装置には、攪拌翼45(下段)と、攪拌翼55(中段)と、攪拌翼65とによる三段構成の攪拌翼が設けられてなる。

【0257】これら折り曲げ部や上部あるいは下部への突起(フィン)を有する構成を持つ攪拌翼は、乱流を効果的に発生させるものである。

【0258】なお、上記の構成を有する上段と下段の攪拌翼の間隙は特に限定されるものではないが、少なくとも攪拌翼の間に間隙を有していることが好ましい。この理由としては明確ではないが、その間隙を通じて媒体の流れが形成されるため、攪拌効率が向上するものと考えられる。但し、間隙としては、静置状態での液面高さに対して $0.5 \sim 50\%$ の幅、好ましくは $1 \sim 30\%$ の幅である。

【0259】さらに、攪拌翼の大きさは特に限定されるものではないが、全攪拌翼の高さの総和が静置状態での液面高さの $50\% \sim 100\%$ 、好ましくは $60\% \sim 95\%$ である。

【0260】また、懸濁重合法において層流を形成させる場合に使用される反応装置の一例を図13に示す。この反応装置には、乱流形成部材(邪魔板等の障害物)は設けられていない点に特徴を有する。

【0261】図13に示した反応装置を構成する攪拌翼46および攪拌翼56は、それぞれ、図6に示す反応装置を構成する攪拌翼40および攪拌翼50と同様の形状および交差角 α を有している。また、図13において、

1は熱交換用のジャケット、2は攪拌槽、3は回転軸、7は上部材料投入口、8は下部材料投入口である。

【0262】なお、層流を形成させる場合に使用される反応装置としては、図13に示されるものに限定されるものではない。

【0263】また、かかる反応装置を構成する攪拌翼の形状については、乱流を形成させないものであれば特に限定されないが、方形板状のもの等、連続した面により形成されるものが好ましく、曲面を有していてもよい。

10 【0264】一方、樹脂粒子を水系媒体中で会合あるいは融着させる重合法トナーでは、融着段階での反応容器内の媒体の流れおよび温度分布を制御することで、さらには融着後の形状制御工程において加熱温度、攪拌回転数、時間を制御することで、トナー全体の形状分布および形状を任意に変化させることができる。

【0265】すなわち、樹脂粒子を会合あるいは融着させる重合法トナーでは、反応装置内の流れを層流とし、内部の温度分布を均一化することができる攪拌翼および攪拌槽を使用して、融着工程および形状制御工程での温度、回転数、時間を制御することにより、所期の形状係数および均一な形状分布を有するトナーを形成することができる。この理由は、層流を形成させた場で融着させると、凝集および融着が進行している粒子(会合あるいは凝集粒子)に強いストレスが加わらず、かつ流れが加速された層流においては攪拌槽内の温度分布が均一である結果、融着粒子の形状分布が均一になるからであると推定される。さらに、その後の形状制御工程での加熱、攪拌により融着粒子は徐々に球形化し、トナー粒子の形状を任意に制御できる。

30 【0266】樹脂粒子を会合あるいは融着させる重合法トナーを製造する際に使用される攪拌翼および攪拌槽としては、前述の懸濁重合法において層流を形成させる場合と同様のものが使用でき、例えば図13に示すものが使用できる。攪拌槽内には乱流を形成させるような邪魔板等の障害物を設けないことが特徴である。攪拌翼の構成については、前述の懸濁重合法に使用される攪拌翼と同様に、上段の攪拌翼が、下段の攪拌翼に対して回転方向に先行した交差角 α を持って配設された、多段の構成とすることが好ましい。

40 【0267】この攪拌翼の形状についても、前述の懸濁重合法において層流を形成させる場合と同様のものが使用でき、乱流を形成させないものであれば特に限定されないが、図14(a)に示した方形板状のもの等、連続した面により形成されるものが好ましく、曲面を有していてもよい。

50 【0268】また、本発明のトナーでは、外添剤として無機微粒子や有機微粒子などの微粒子を添加して使用することでより効果を発揮することができる。この理由としては、外添剤の埋没や脱離を効果的に抑制することができるため、その効果が顕著にでるものと推定される。

【0269】この無機微粒子としては、シリカ、チタニア、アルミナ等の無機酸化物粒子の使用が好ましく、さらに、これら無機微粒子はシランカップリング剤やチタンカップリング剤等によって疎水化処理されていることが好ましい。疎水化処理の程度としては特に限定されるものではないが、メタノールウェットピリティーとして40～95のものが好ましい。メタノールウェットピリティーとは、メタノールに対する濡れ性を評価するものである。この方法は、内容量200mlのビーカー中に入れた蒸留水50mlに、測定対象の無機微粒子を0.2g秤量し添加する。メタノールを先端が液体中に浸せきされているピュレットから、ゆっくり攪拌した状態で無機微粒子の全体が濡れるまでゆっくり滴下する。この無機微粒子を完全に濡らすために必要なメタノールの量をa(ml)とした場合に、下記式により疎水化度が算出される。

【0270】疎水化度 = $(a / (a + 50)) \times 100$
この外添剤の添加量としては、トナー中に0.1～5.0質量%、好ましくは0.5～4.0質量%である。また、外添剤としては種々のものを組み合わせて使用して

【0271】本発明に用いられるトナーには外添剤としては脂肪酸金属塩が添加されてもよい。脂肪酸及びその金属塩としては、ウンデシル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ドデシル酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ペン

(下引き層)

チタンキレート化合物 (TC-750 松本製薬製)	30g
シランカップリング剤 (KBM-503 信越化学社製)	17g
2-プロパノール	150ml

上記塗布液を用いてφ100mmの円筒形の導電性支持体上に、膜厚0.5μmとなるよう塗布した。

(電荷発生層)

Y型チタニルフタロシアニン (Cu-Kα特性X線回折スペクトル測定で、ブラッグ角2θ(±0.2)の27.2度に最大ピークを有する

チタニルフタロシアニン) 60g

シリコーン変性ブチラール樹脂 (X-40-1211M: 信越化学社製) 700g

2-ブタノン 2000ml

を混合し、サンドミルを用いて10時間分散し、電荷発生層塗布液を調製した。この塗布液を前記下引き層の上

に浸漬塗布法で塗布し、膜厚0.2μmの電荷発生層を形成した。

(電荷輸送層)

電荷輸送物質 (N-(4-メチルフェニル)-N-{4-(β-フェニルスチリル)フェニル}-p-トルイジン) 225g

ポリカーボネート (粘度平均分子量30,000) 300g

酸化防止剤 (例示化合物1-3) 6g

ジクロロメタン 2000ml

を混合し、溶解して電荷輸送層塗布液を調製した。この塗布液を前記電荷発生層の上に浸漬塗布法で塗布し、表

1記載の膜厚20μmの電荷輸送層を形成した。

【0276】

(表面層)

主鎖末端シリル変性ポリカーボネートA 30g

メチルトリメトキシシラン 70g

タデシル酸、ステアリン酸、ヘプタデシル酸、アラキン酸、モンタン酸、オレイン酸、リノール酸、アラキドン酸などの長鎖脂肪酸があげられ、その金属塩としては亜鉛、鉄、マグネシウム、アルミニウム、カルシウム、ナトリウム、リチウムなどの金属との塩があげられる。本発明においては、ステアリン酸亜鉛が特に好ましい。

【0272】二成分現像剤を調製するためには、トナーとキャリアとを混合して調製される。現像剤に対するトナー濃度としては2～10質量%に混合して使用される。

【0273】本発明に係わる現像方法は、特に限定されない。感光体表面と現像剤層とが現像領域で接触した状態で現像が行われる接触現像方法であっても、感光体と現像剤層とが現像領域で非接触の状態に保たれ、交番電界等の作用により感光体表面と現像剤層間の間隙をトナーを飛翔させて現像する非接触現像方法であってもよい。

【0274】

【実施例】以下、実施例をあげて本発明を詳細に説明するが、本発明の様態はこれに限定されない。なお、文中「部」とは「質量部」を表す。

【0275】実施例評価に用いる感光体として以下の感光体を作製した。

感光体P1の作製

下記の様に感光体P1を作製した。

59

反応性電荷輸送性化合物（例示化合物 B-1）
 酸化防止剤（例示化合物 2-1）
 2-プロパノール
 2-ブタノン
 3%酢酸
 アルミキレート A（W）（川研ケミカル社製）

60

40 g
 2 g
 200 g
 100 g
 10 g
 10 g

を混合し、表面層用の塗布液を調製した。この塗布液を前記電荷輸送層の上に円形量規制型塗布装置により塗布して、110℃；90分加熱硬化し、乾燥膜厚3.0μmの表面層（本発明の表面層）を形成して感光体 P1 を作製した。

【0277】合成例1（主鎖末端シリル変性ポリカーボネート A）

市販のビスフェノール A 型ポリカーボネート「E・2000F」（三菱瓦斯化学社製）40.32g（2mmol）と、ビスフェノール A 2.28g（10mmol）と、酢酸亜鉛0.21g（1.0mmol）を、1, 2, 4-トリクロロベンゼン200ml中に懸濁させて、180℃3時間の加熱撹拌をした。冷却後大過剰の

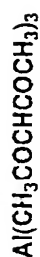
メタノールに投入し、析出物を濾別して、32.5gの下記（diol-1）で表されるポリカーボネートジオール（数平均分子量4200）を得た。得られたポリカーボネートジオール（3.0g）をトルエン30gに溶解させ、その溶液に3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン（IPTES）0.6gを添加し、8時間加熱還流した。反応液をメタノール500mlに滴下し、反応物を析出させた。析出物を濾別し、メタノールで洗浄した後減圧乾燥し、主鎖末端シリル変性ポリカーボネート A を得た（収率90.2%）。

【0278】

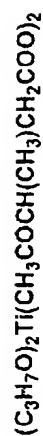
【化17】

61

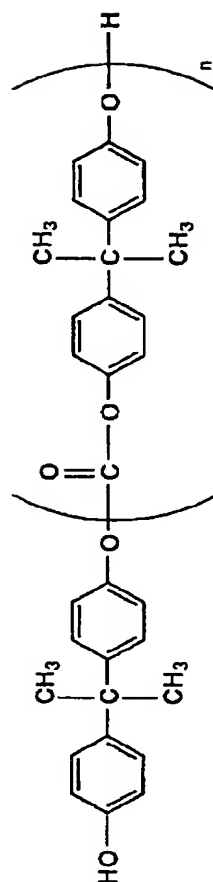
アルミニウム化合物A(W)



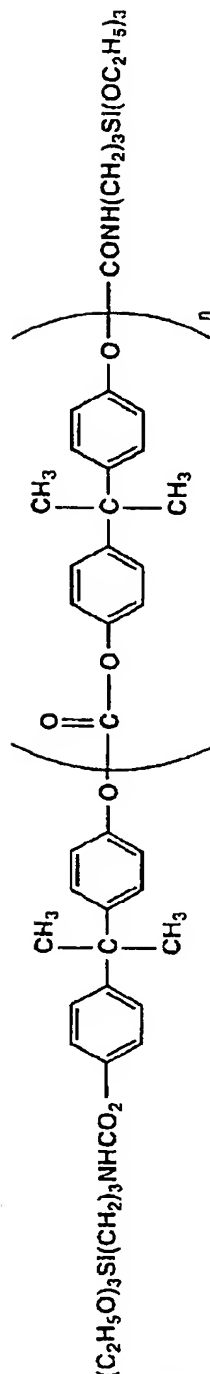
チタンキレート化合物(TC-750)



(diol-1)



主鎖末端シリル変性ポリカーボネートA



62

【0279】感光体P2の作製

表面層の主鎖末端シリル変性ポリカーボネートAを主鎖末端シリル変性ポリアリレートBに代えた他は感光体P1と同様にして感光体P2を作製した。

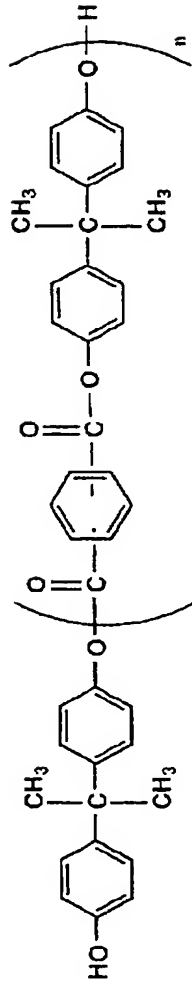
【0280】合成例2（主鎖末端シリル変性ポリアリレートB）

市販のポリアリレートU-100（ユニチカ社製）50gと、ビスフェノールA 3.42g（15mmol）と、酢酸亜鉛0.21g（1.0mmol）を、1, 2, 4-トリクロロベンゼン200ml中に懸濁させて、180℃3時間の加熱撹拌をした。放冷後大過剰の

40 メタノールに投入し、析出物を濾別して、32.5gの下式（diol-2）で表されるポリアリレートジオール（数平均分子量4400）を得た。得られたポリアリレートジオール（3.0g）をトルエン30gに溶解させ、その溶液に3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン（IPTES）0.6gを添加し、8時間加熱還流した。反応液をメタノール500mlに滴下し、反応物を析出させた。析出物を濾別し、メタノールで洗浄した後減圧乾燥し、主鎖末端シリル変性ポリアリレートBを得た（収率85.2%）。

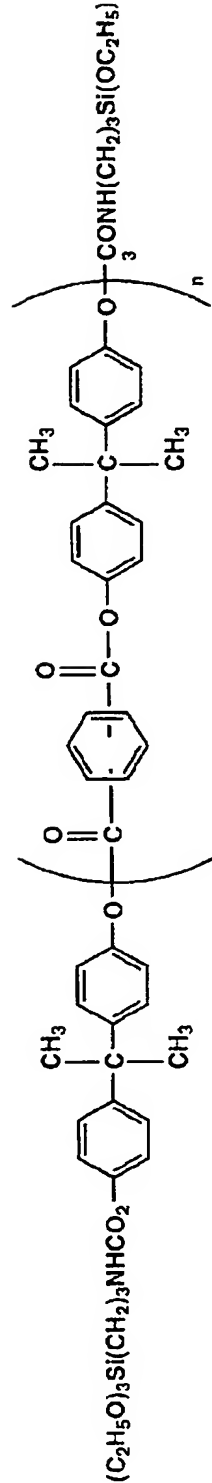
50 【0281】

【化18】



(diol-2)

主鎖末端シリル変性ポリアリレートB



10

【0282】感光体P3の作製

表面層の主鎖末端シリル変性ポリカーボネートAを主鎖末端シリル変性ポリエステルCに代えた他は感光体P1と同様にして感光体P3を作製した。

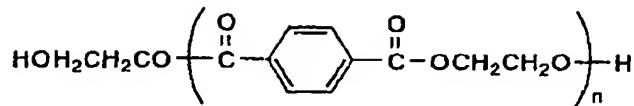
【0283】合成例3（主鎖末端シリル変性ポリエステルC）

市販の末端水酸基ポリエステル「エーテルUE-3300」（ユニチカ社製、数平均分子量3200：下記（diol-3））（3.0g）をトルエン30gに溶解させ、その溶液に3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン（IPTES）0.5gを添加し、8時間加熱還流した。反応液をメタノール500mlに滴下し、反応物を析出させた。析出物を濾別し、メタノールで洗浄した後減圧乾燥し、主鎖末端シリル変性ポリエステルCを得た（収率88.7%）。

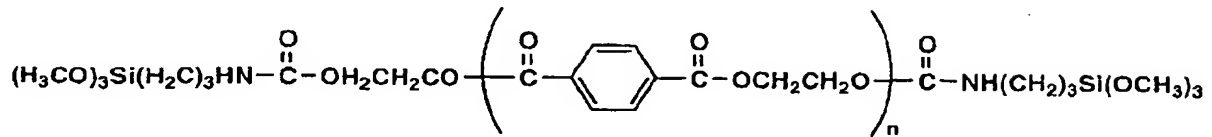
【0284】

【化19】

(diol-3)



主鎖末端シリル変性ポリエステルC



【0285】感光体P4の作製

感光体P1の作製において、表面層を除き、且つ電荷輸送層の乾燥膜厚を21μmにした以外は同様にして感光体P4を作製した。

〈表面層〉

メチルトリメトキシシラン	150g
ジメチルジメトキシシラン	30g
反応性電荷輸送性化合物（例示化合物B-1）	15g
酸化防止剤（例示化合物2-1）	0.75g
2-プロパノール	75g
3%酢酸	5g

を混合し、樹脂層用の塗布液を調製した。この塗布液を前記電荷輸送層の上に円形量規制型塗布装置により厚さ2μmの樹脂層を形成し、120℃、1時間の加熱硬化を行い、シロキサン樹脂層を形成し、感光体P5を作製した。

【0287】以下に実施例評価に用いるトナーを作製した。

トナーT1、T2の作製（乳化重合法の例）

n-ドデシル硫酸ナトリウム0.90kgと純水10.0lを入れ攪拌溶解する。この溶液に、リーガル330R（キャボット社製カーボンブラック）1.20kgを徐々に加え、1時間よく攪拌した後に、サンドグライNDER（媒体型分散機）を用いて、20時間連続分散した。このものを「着色剤分散液1」とする。また、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.055kgとイオン交換水4.0lからなる溶液を「アニオン界面活性剤溶液A」とする。

【0288】ノニルフェノールポリエチレンオキサイド10モル付加物0.014kgとイオン交換水4.0lからなる溶液を「ノニオン界面活性剤溶液B」とする。過硫酸カリウム223.8gをイオン交換水12.0lに溶解した溶液を「開始剤溶液C」とする。

【0289】温度センサー、冷却管、窒素導入装置を付けた100lのGL（グラスライニング）反応釜に、WAXエマルジョン（数平均分子量3000のポリプロピ

【0286】感光体P5の作製

感光体P1の作製において電荷輸送層まで同様にして作製した。

レンエマルジョン：数平均一次粒子径=120nm/固形分濃度=29.9%）3.41kgと「アニオン界面活性剤溶液A」全量と「ノニオン界面活性剤溶液B」全量とを入れ、攪拌を開始する。次いで、イオン交換水44.0lを加える。

【0290】加熱を開始し、液温度が75℃になったところで、「開始剤溶液C」全量を滴下して加えた。その後、液温度を75℃±1℃に制御しながら、スチレン12.1kgとアクリル酸n-ブチル2.88kgとメタクリル酸1.04kgとt-ドデシルメルカプタン548gとを滴下しながら投入する。滴下終了後、液温度を80℃±1℃に上げて、6時間加熱攪拌を行った。ついで、液温度を40℃以下に冷却し攪拌を停止し、ボールフィルターで濾過し、これを「ラテックス①-A」とする。

【0291】なお、ラテックス①-A中の樹脂粒子のガラス転移温度は57℃、軟化点は121℃、分子量分布は、重量平均分子量=1.27万、重量平均粒径は120nmであった。

【0292】また、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.055kgをイオン交換純水4.0lに溶解した溶液を「アニオン界面活性剤溶液D」とする。また、ノニルフェノールポリエチレンオキサイド10モル付加物0.014kgをイオン交換水4.0lに溶解した溶液を「ノニオン界面活性剤溶液E」とする。

【0293】過硫酸カリウム（関東化学社製）200.7gをイオン交換水12.0lに溶解した溶液を「開始剤溶液F」とする。

【0294】温度センサー、冷却管、窒素導入装置、楕形パッフルを付けた100lのGL反応釜に、WAXエマルジョン（数平均分子量3000のポリプロピレンエマルジョン：数平均一次粒子径=120nm/固形分濃度29.9%）3.41kgと「アニオン界面活性剤溶液D」全量と「ノニオン界面活性剤溶液E」全量とを入れ、攪拌を開始する。次いで、イオン交換水44.0lを投入する。加熱を開始し、液温度が70℃になったところで、「開始剤溶液F」を添加する。ついで、スチレン11.0kgとアクリル酸n-ブチル4.00kgとメタクリル酸1.04kgとt-ドデシルメルカプタン9.02gとをあらかじめ混合した溶液を滴下する。滴下終了後、液温度を72℃±2℃に制御して、6時間加熱攪拌を行った。さらに、液温度を80℃±2℃に上げて、12時間加熱攪拌を行った。液温度を40℃以下に冷却し攪拌を停止する。ボールフィルターで濾過し、この濾液を「ラテックス①-B」とした。

【0295】なお、ラテックス①-B中の樹脂粒子のガラス転移温度は58℃、軟化点は132℃、分子量分布は、重量平均分子量=24.5万、重量平均粒径は110nmであった。

【0296】塩析剤としての塩化ナトリウム5.36kgをイオン交換水20.0lに溶解した溶液を「塩化ナトリウム溶液G」とする。

【0297】フッ素系ノニオン界面活性剤1.00gをイオン交換水1.00lに溶解した溶液を「ノニオン界面活性剤溶液H」とする。

【0298】温度センサー、冷却管、窒素導入装置、粒径および形状のモニタリング装置を付けた100lのSUS反応釜（図8に示した構成の反応装置、交差角αは20°）に、上記で作製したラテックス①-A=20.0kgとラテックス①-B=5.2kgと着色剤分散液1=0.4kgとイオン交換水20.0kgとを入れ攪拌する。ついで、40℃に加温し、塩化ナトリウム溶液G、イソプロパノール（関東化学社製）6.00kg、ノニオン界面活性剤溶液Hをこの順に添加する。その後、10分間放置した後に、昇温を開始し、液温度85℃まで60分で昇温し、85±2℃にて0.5～3時間加熱攪拌して塩析/融着させながら粒径成長させる。次に純水2.1lを添加して粒径成長を停止する。

【0299】温度センサー、冷却管、粒径および形状のモニタリング装置を付けた5lの反応容器（図8に示した構成の反応装置、交差角αは20°）に、上記で作製した、塩析/融着させた粒子分散液5.0kgを入れ、液温度85℃±2℃にて、0.5～1.5時間加熱攪拌して形状制御した。その後、40℃以下に冷却し攪拌を停

止する。次に遠心分離機を用いて、遠心沈降法により液中にて分級を行い、目開き45μmの篩いで濾過し、この濾液を会合液①とする。ついで、ヌッチェを用いて、会合液①よりウェットケーキ状の非球形状粒子を濾取した。その後、イオン交換水により洗浄した。

【0300】この非球形状粒子をフラッシュジェットドライヤーを用いて吸気温度60℃にて乾燥させ、ついで流動層乾燥機を用いて60℃の温度で乾燥させた。得られた着色粒子の100質量部に、シリカ微粒子1質量部およびステアリン酸亜鉛0.1質量部をヘンシェルミキサーにて外添混合して下表の如き、乳化重合会合法によるトナーを得た。前記塩析/融着段階および形状制御工程のモニタリングにおいて、攪拌回転数、および加熱時間を制御することにより、形状および形状係数の変動係数を制御し、さらに液中分級により、粒径および粒度分布の変動係数を調整して、表1に示すトナーT1、及びトナーT2を得た。

【0301】トナーT3の作製（懸濁重合法の例）

スチレン=165g、n-ブチルアクリレート=35g、カーボンブラック=10g、ジ-*t*-ブチルサリチル酸金属化合物=2g、スチレン-メタクリル酸共重合体=8g、パラフィンワックス（mp=70℃）=20gを60℃に加温し、TKホモミキサー（特殊機化工業社製）にて12000rpmで均一に溶解、分散した、これに重合開始剤として2,2'-アゾビス（2,4-バレントロリル）=10gを加えて溶解させ、重合性単量体組成物を調製した。ついで、イオン交換水710gに0.1M磷酸ナトリウム水溶液450gを加え、TKホモミキサーにて13000rpmで攪拌しながら1.0M塩化カルシウム68gを徐々に加え、磷酸三カルシウムを分散させた懸濁液を調製した。この懸濁液に上記重合性単量体組成物を添加し、TKホモミキサーにて10000rpmで20分間攪拌し、重合性単量体組成物を造粒した。その後、攪拌翼の構成が図6に示したような構成の反応装置（交差角αは45°）を使用し、75～95℃にて5～15時間反応させた。塩酸により磷酸三カルシウムを溶解除去し、次に遠心分離機を用いて、遠心沈降法により液中にて分級を行い、ついで濾過、洗浄、乾燥させた。得られた着色粒子の100質量部に、シリカ微粒子1質量部およびステアリン酸亜鉛0.1質量部をヘンシェルミキサーにて外添混合して懸濁重合法によるトナーを得た。

【0302】前記重合時にモニタリングを行い、液温度、攪拌回転数、および加熱時間を制御することにより、形状および形状係数の変動係数を制御し、さらに液中分級により、粒径および粒度分布の変動係数を調整して、下記表1に示すトナーT3を得た。

【0303】

【表1】

トナー番号	形状係数 1.0~1.6の 割合(%)	形状係数 1.2~1.6の 割合(%)	形状係数の 変動係数 (%)	角がないトナー 粒子の割合 (%)	個数平均 粒径 (μm)	個数分布の 変動係数 (%)	m_1 と m_2 との和 M(%)	製法
トナーT1	76.6	72.0	14.9	53	6.4	26.2	77.0	乳化重合会合
トナーT2	75.7	70.6	15.3	58	6.3	25.8	78.1	乳化重合会合
トナーT3	89.5	76.9	14.8	61	8.9	26.6	77.8	懸濁重合

【0304】現像剤の作製

現像剤1の作製

前記トナーT1、100部に対して外添剤として平均粒径12nmの疎水性シリカ粒子(R805:日本アエロジル社製)0.4部、チタニア粒子(T805:日本アエロジル社製)0.6部を混合し、ヘンシェルミキサーで常温下、攪拌羽根の周速40(m/sec)で10分間混合し、負帯電性トナーを得た。このトナーの固着率は45%であった。

【0305】上記トナーに、シリコン樹脂を被覆した体積平均粒径60 μm のフェライトキャリアを混合し

クリーニングブレードB1:硬度:70°、反発弾性:31

クリーニングブレードB2:硬度:65°、反発弾性:54

クリーニングブレードB3:硬度:75°、反発弾性:76

上記硬度、及び反発弾性は温度25℃の条件下の測定値である。

【0309】動トルク、及びクリーニング性の評価

て、トナー濃度が5%の現像剤1を作製した。

【0306】現像剤2、3の作製

前記現像剤1の作製においてトナーT1の代わりにトナーT2を用いた他は同様にして現像剤2を作製した。又、トナーT1の代わりにトナーT3を用いた他は同様にして現像剤3を作製した。

【0307】実施例の評価に用いるクリーニング装置のクリーニングブレードとして、以下のゴム弾性クリーニングブレードを準備した。

【0308】

【0310】

【表2】

実施例 No.	感光体 No.	トナーNo.	ブレード部材	当接角	当接荷重 (N/m)
実施例1	P1	T1	B1	20度	17.6
実施例2	P1	T1	B2	22度	16.7
実施例3	P1	T1	B1	19度	15.7
実施例4	P2	T1	B3	18度	18.6
実施例5	P3	T2	B3	21度	19.6
実施例6	P1	T3	B2	23度	15.6
比較例1	P4	T2	B2	13度	16.7
比較例2	P4	T3	B3	25度	21.6
比較例3	P4	T2	B1	24度	13.7
比較例4	P2	T2	B2	22度	15.7
比較例5	P5	T3	B3	12度	21.6
比較例6	P5	T2	B1	20度	17.7
比較例7	P5	T1	B1	20度	17.6

【0311】表2に記載のように、感光体、現像剤、及びクリーニングブレードの部材及び当接条件の組み合わせを設定し、基本的に図1記載の画像形成プロセスを有するコニカ社製デジタル複写機Konica7050

(コロナ帯電、レーザ露光、反転現像、静電転写、爪分離、クリーニングブレードを採用プロセスを有する)を用いて評価を行った。評価は、画素率が7%の文字画像、中間調画像、ベタ白画像、ベタ黒画像がそれぞれ1/4等分にあるオリジナル画像を用い、常温常湿環境下(24℃、60%RH)でA4紙100万枚の連続コピーを行った。但し、上記評価スタート前に感光体とクリーニングブレードをなじませるために、感光体とクリーニングブレードにセッティングパウダーを散布し、感光

体を1分間回転させた。又、動トルク値の平均値と τ の測定は前述したトルク測定器を用いて測定した。又、その他の評価条件を下記に記す。評価結果は表3に記す。

【0312】その他評価条件

尚、上記デジタル複写機Konica7050を用いたその他の評価条件は下記の条件に設定した。

【0313】帯電条件

帯電器;スコロトロン帯電器、初期帯電電位を-750V

露光条件

露光部電位を-50Vにする露光量に設定

現像条件

DCバイアス;-550V

D s d ; 5 5 0 μ m

現像剤層規制 ; エッジカット方式

現像剤層厚 ; 7 0 0 μ m

現像スリーブ径 ; 4 0 mm

転写条件

転写極 ; コロナ帯電方式、転写ダミー電流値 : 4 5 μ A

クリーニング条件

クリーニングブレードの種類、及び設定条件は表 2 に記載した。

【 0 3 1 4 】 評価項目と評価基準

ハーフトーン斑

画像濃度 0 . 4 の中間調画像を作製し、感光体周方向のムラの有無を目視で判定した。

【 0 3 1 5 】 ブレード欠けによる白スジ

べた黒画像中の白スジ状の画像不良の有無を目視で判定した。

【 0 3 1 6 】 ブレード減耗量

図 1 7 はクリーニングブレードエッジ摩耗量の測定方法を説明する模式図である。図 1 7 に示すようにクリーニングブレードエッジ摩耗量は光学或いはレーザー顕微鏡を用い、エッジ部を拡大してその画像から実測する。

【 0 3 1 7 】 図 1 7 では 1 2 1 が感光体ドラム、 1 2 6

A がクリーニングブレード、 1 9 1 はブレードの支持部材、 1 2 6 B はクリーニングブレードのエッジ摩耗量を示す。

【 0 3 1 8 】 感光体膜厚減耗量

感光層の膜厚は均一膜厚部分をランダムに 1 0 ケ所測定し、その平均値を感光層の膜厚とする。膜厚測定器は渦電流方式の膜厚測定器 EDDY 5 6 0 C (HELMUT FISCHER GMBH CO 社製) を用いて行い、実写試験前後の感光層膜厚の差を膜厚減耗量とする。

【 0 3 1 9 】 総合評価

◎ : 感光体やブレードの減耗が極めて少なく、クリーニング性も 1 0 0 万コピーまで良好。

【 0 3 2 0 】 ○ : 感光体やブレードの減耗が少なく、クリーニング性も 5 0 万コピーまで良好。

【 0 3 2 1 】 × : クリーニング性が不十分、或いは感光体やブレードの減耗が大きく高耐久が要求されるコピー機等では実用性がない。

【 0 3 2 2 】 評価結果を表 3 に示す。

【 0 3 2 3 】

【表 3】

実施例 No.	Y ₀ (N・m)	Y ₁₀₀ (N・m)	Y ₁₀₀ -Y ₀	Y ₁₀₀ /Y ₀	τ (秒)	ハーフトーン 斑	ブレード欠け による白スジ	ブレード 減耗量	感光体 減耗量	総合 評価
実施例 1	0.049	0.108	0.059	2.204	0.086	100 万コピーで発生	100 万コピーで発生	5 μ m	2 μ m	○
実施例 2	0.245	0.353	0.108	1.441	0.182	100 万コピーで発生	100 万コピーで発生	4 μ m	2 μ m	○
実施例 3	0.304	0.49	0.186	1.612	0.012	100 万コピーで発生	100 万コピーで発生	4 μ m	1 μ m	○
実施例 4	0.069	0.196	0.127	2.841	0.490	100 万コピーで発生	100 万コピーで発生	4 μ m	1 μ m	○
実施例 5	0.020	0.030	0.010	1.5	0.018	100 万コピーで発生	100 万コピーで発生	5 μ m	1 μ m	○
実施例 6	0.108	0.304	0.196	2.815	0.398	100 万コピーで発生	100 万コピーで発生	5 μ m	2 μ m	○
比較例 1	0.147	0.353	0.206	2.401	0.522	10 万コピーで発生	100 万コピーで発生	2.5 μ m	12 μ m	×
比較例 2	0.372	0.421	0.049	1.132	0.544	8 万コピーで発生	100 万コピーで発生	2.0 μ m	10 μ m	×
比較例 3	0.020	0.06	0.040	3	0.680	15 万コピーで発生	100 万コピーで発生	2.0 μ m	12 μ m	×
比較例 4	0.108	0.118	0.010	1.093	0.007	50 万コピーで発生	20 万コピーで発生	3 μ m	1 μ m	×
比較例 5	0.137	0.118	(0.019)	0.861	1.120	50 万コピーで発生	25 万コピーで発生	12 μ m	1 μ m	×
比較例 6	0.050	0.258	0.208	5.160	0.618	50 万コピーで発生	15 万コピーで発生	10 μ m	1 μ m	×
比較例 7	0.048	0.260	0.212	5.417	0.650	50 万コピーで発生	15 万コピーで発生	10 μ m	1 μ m	×

【 0 3 2 4 】 表 3 より明らかなように、本発明の表面層を有する有機感光体は式 1 の $(Y_{100} - Y_0)$ 、式 2 の Y_{100}/Y_0 、及び τ の値が本発明内の数値に構成されたクリーニング装置との組み合わせのときはトナーのクリーニング性が良好であり、ハーフトーン斑、及びブレード欠けによる白スジの発生がなく、ブレード減耗量、感光体減耗量も小さいのに対し、感光体に表面層がない場合は、式 1 の $(Y_{100} - Y_0)$ 、式 2 の Y_{100}/Y_0 、及び τ の値の少なくとも 1 つの値が本発明外になりやすい。即ち τ が 0 . 5 秒を越えた比較例 1、2、3 では、感光体減耗量が大きく、ハーフトーン斑が発生しており、又、表面層があっても τ が小さすぎるか大きすぎる比較例 4、5 の場合はハーフトーン斑が発生している。又、 Y_{100}/Y_0 の比が 2 . 9 5 を大きく越えた比較例 6、7 はブレード欠けによる白スジの発生が著しい。

【 0 3 2 5 】

【発明の効果】 以上、実施例からも明らかなように、本発明の表面層を有する有機感光体上の残留トナーは該有機感光体とクリーニングブレード間に発生する動トルク値の平均値 : トナー像を形成しない場合のクリーニングブレードの動トルク値の平均値を Y_0 、1 0 0 % 黒化率でトナー像を形成した場合のクリーニングブレードの動トルク値の平均値を Y_{100} としたとき、前記式 1、及び前記式 2 を満足するように構成されることにより、又クリーニングブレードの動トルク値を Y_0 から Y_{100} に変化させるのに要する最短時間 (τ) が 0 . 0 1 0 ~ 0 . 5 0 0 秒に構成されることにより、画像欠陥が少なく、しかもブレードや感光体の減耗を小さくし、高画質、高耐久の画像形成方法、画像形成装置を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

50 【図 1】 本発明の画像形成方法を用いた画像形成装置の

全体の構成を示す概要構成図である。

【図2】本発明のクリーニングブレードを有するクリーニング装置の構成図である。

【図3】クリーニングブレードが有機感光体との摩擦により発生する動トルクの測定グラフである。

【図4】クリーニングブレードの支持部材への固定方法を示した図である。

【図5】攪拌翼の構成が一段の反応装置を示す説明図である。

【図6】好ましく使用することのできる攪拌翼を備えた反応装置の一例を示す斜視図である。

【図7】図6に示した反応装置の断面図である。

【図8】好ましく使用することのできる攪拌翼を備えた反応装置の具体例を示す斜視図である。

【図9】好ましく使用することのできる攪拌翼を備えた反応装置の具体例を示す斜視図である。

【図10】好ましく使用することのできる攪拌翼を備えた反応装置の具体例を示す斜視図である。

【図11】好ましく使用することのできる攪拌翼を備えた反応装置の具体例を示す斜視図である。

【図12】好ましく使用することのできる攪拌翼を備え

た反応装置の具体例を示す斜視図である。

【図13】層流を形成させる場合に使用される反応装置の一例を示す斜視図である。

【図14】攪拌翼の形状の具体例を示す概略図である。

【図15】(a)は、角のないトナー粒子の投影像を示す説明図であり、(b)および(c)は、それぞれ角のあるトナー粒子の投影像を示す説明図である。

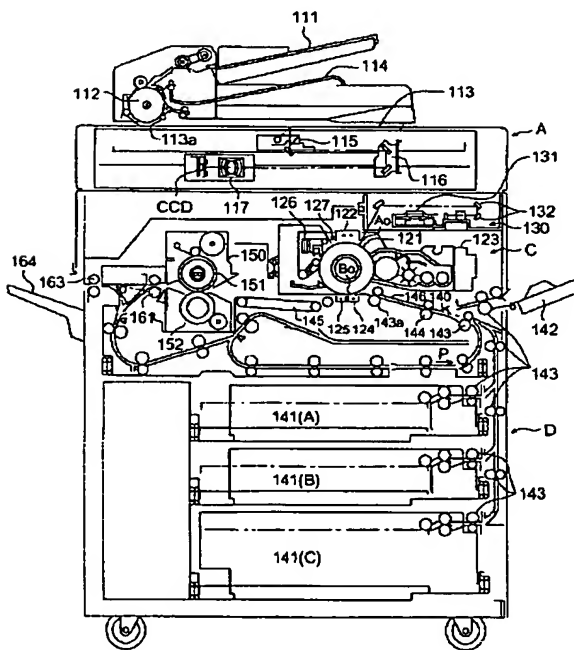
【図16】トルク測定器の概念図である。

【図17】クリーニングブレードエッジ摩耗量の測定方法を説明する模式図である。

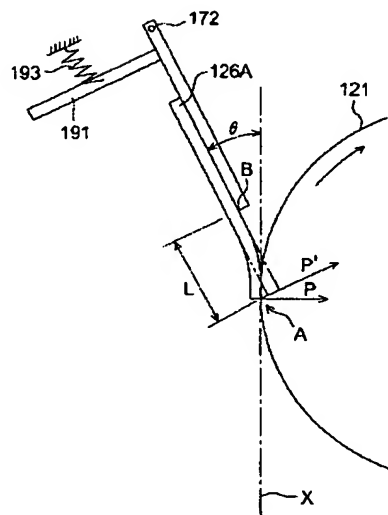
【符号の説明】

- 121 感光体
- 122 帯電器
- 123 現像装置
- 123H トナー補給ユニット
- 124 転写器
- 125 分離器
- 126 クリーニング装置
- 126A クリーニングブレード
- 127 PCL (プレチャージランプ)
- 130 露光光学系

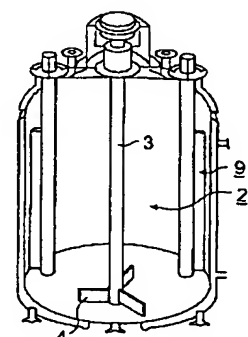
【図1】



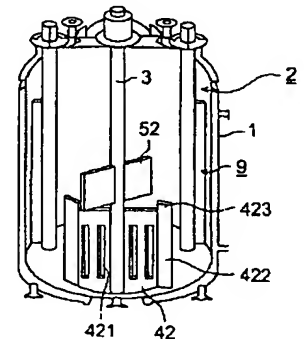
【図2】



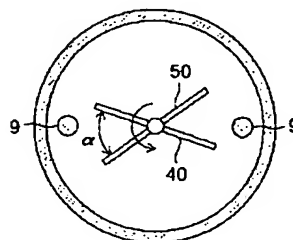
【図5】



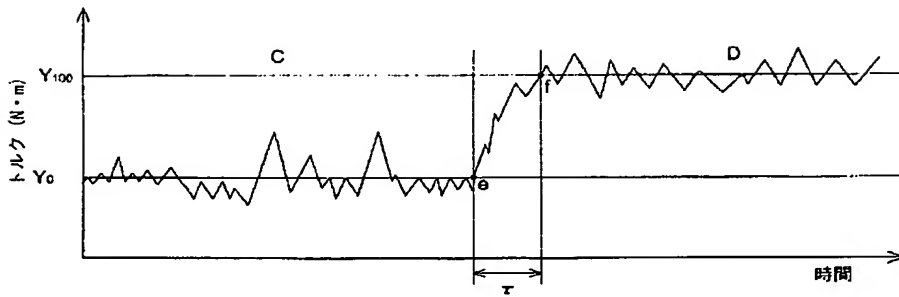
【図9】



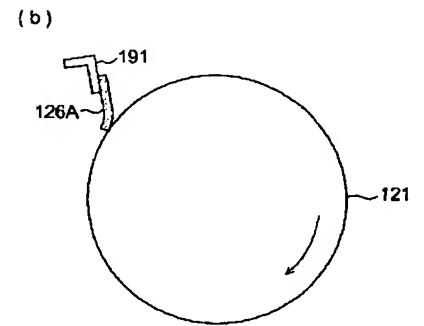
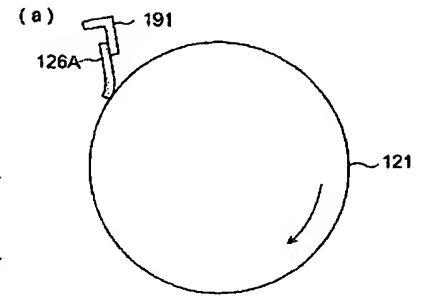
【図7】



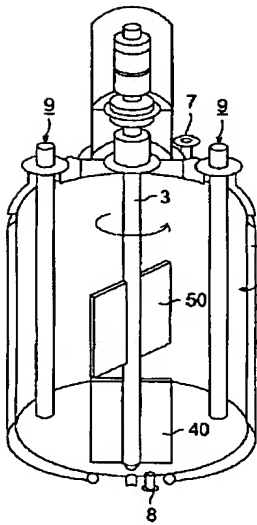
【図 3】



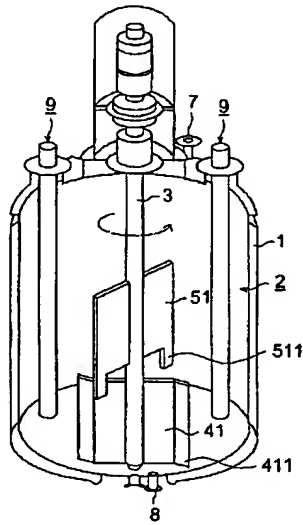
【図 4】



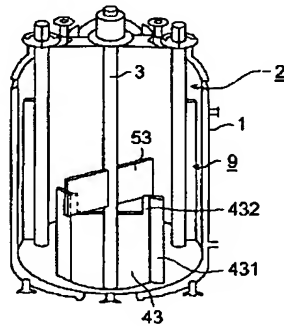
【図 6】



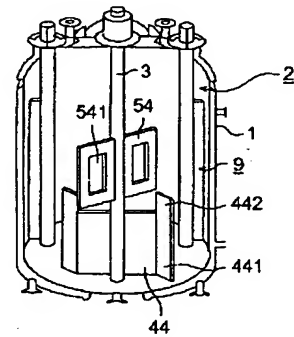
【図 8】



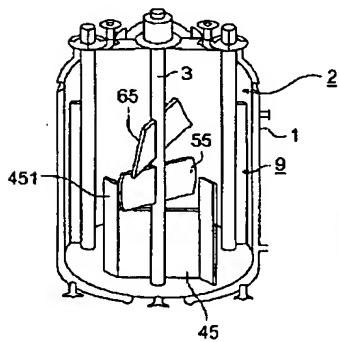
【図 10】



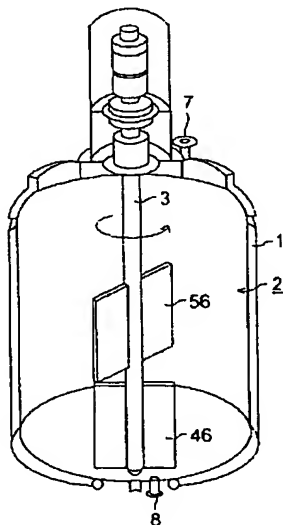
【図 11】



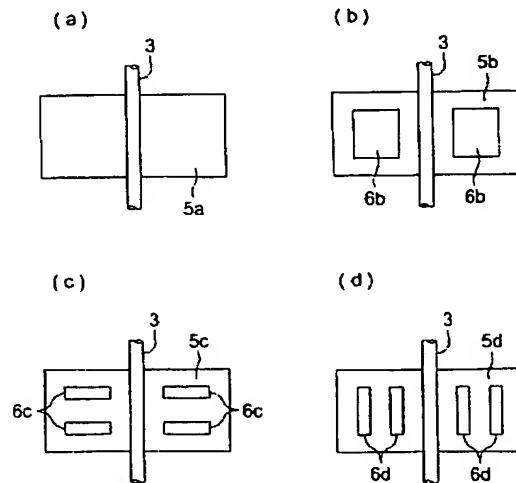
【図 12】



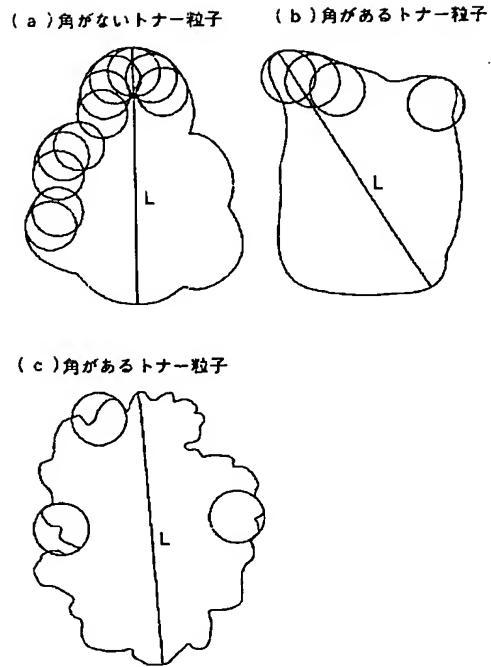
【図 13】



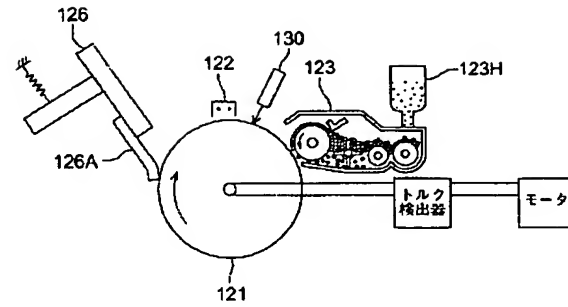
【図 14】



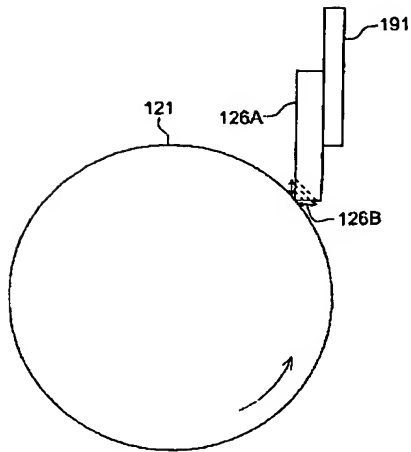
【図 15】



【図 16】



【図 17】



フロントページの続き

Fターム(参考) 2H005 AA15 EA05 EA10
 2H034 AA06 BF03 BF05 BF06 BF07
 2H068 AA03 BB20 BB23 BB25 BB33
 BB44 BB49 BB57 FA03